Kritische Studien

über die

bisherigen Methoden zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Alfred Hasterlik.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0220

Kritische Studien

über die

bisherigen Methoden zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Alfred Hasterlik.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Nachstehende Arbeit wurde im Winter- und Sommersemester 1887/88 im Laboratorium der kgl. Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genussmittel in Erlangen ausgeführt. Erst durch das reichhaltige, garantirt naturreine Versuchsmaterial wurde sie ermöglicht. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prorector Prof. Dr. A. Hilger hiefür, für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegen brachte, für das Wohlwollen, welches er mir bewies, sowie dem Vorstand des physikalischen Institutes der kgl. Universität Erlangen, Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann, unter dessen gütiger Leitung der optische Theil dieser Arbeit ausgeführt wurde, tiefempfundenen Dank hiemit auszusprechen.

Die Methoden zur Erkennung eines fremden färbenden Zusatzes im Weine sind im Laufe der Zeit zu einer stattlichen Litteratur angewachsen und man kann heute kaum ein chemisches Fachblatt in die Hand nehmen, ohne nicht eine neue Untersuchungsreaction mit dem sicheren Versprechen ihrer absoluten Untrüglichkeit aufzufinden.

Im Wesentlichen lassen sich die bisher vorgeschlagenen Methoden in zwei grosse gesonderte Hauptgruppen theilen

I. in die der chemischen Reactionen, der bei weitem älteren und

II. die der optischen Prüfung, welche zuerst von Professor Herrmann Vogel in seinem Werke: „Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe“ Nördlingen 1877 näher erläutert und zusammengestellt wurden.

All' die bisher angegebenen Methoden auf ihren Werth zu prüfen, die Mängel einzelner, die Brauchbarkeitsgrenzen anderer zu bestimmen, soll die Aufgabe dieser Arbeit sein, zu welcher Herr Prof. Dr. Hilger mich anregte und sowohl durch seine reichen Erfahrungen als auch durch Beschaffung garantirt reinen Materiales mich in gütigster Weise unterstützte.

Im umgekehrten Verhältnisse zu der Anzahl der in der Litteratur angegebenen Prüfungsmethoden auf Farbstofffälschung und der hiedurch geschöpften Kenntnisse über diesen Gegenstand stehen die Arbeiten und unser Wissen über den Rothweinfarbstoff selbst und über das Wesen jener vegetabilischen Farbstoffe, welche zur Rothweinfärbung dienen und ist es ohne Zweifel diesem Umstande zuzuschreiben, dass die Erkennung der Pflanzenfarben im Weine, namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit echten Rothweinfarbstoffes bislang wenig befriedigende Resultate geliefert hat.

Nach G. J. Mulder[1]) ist der Rothweinfarbstoff kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge eines blauen Farbstoffes des Oenocyanins oder Oenolins mit einem Zersetzungsproduct der Gerbsäure.

E. J. Maumené[2]) gab an, dass sich der Farbstoff der schwarzen Trauben und des Rothweines in diesen 8 bis 12 Tage vor vollständiger Reife jedoch ohne Färbung befände und demnach Anfangs farblos, später wie alle vegetabilischen Farben durch eine einfache Oxydation blauschwarz werde. Er illustrirt seine Anschauung durch einen sehr interessanten Versuch.

A. Gautier[3]) hat aus den Trauben und dem Weine von Carignane den Farbstoff als violettrothes Pulver abgeschieden, welches fast unlöslich in Wasser und Aether sich in Alkohol mit prächtig karminrother Farbe löste. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$. Der Farbstoff eines früher untersuchten Weines (Gamay) entsprach der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$, der eines anderen (Grenache) der Formel $C_{23}H_{22}O_{10}$. Ausserdem hat Gautier aus dem oben erwähnten Carignanewein ein indigoblaues Pulver abgeschieden von der Formel $C_{63}H_{60}FeN_2O_{30}$ und das von Mulder benannte Oenocyanin als das Eisensalz der rothfärbenden Substanz im Weine angesprochen.

E. Ducleaux[4]) nimmt einen von ihm entdeckten farblosen, gallertartigen Körper, der sich durch Oaufnahme roth färbe, als das färbende Princip im Rothweine an.

Erdmann[5]) beobachtet, dass der natürliche Weinfarbstoff sich durch Salzsäure in zwei Farbstoffe spalten lasse, einen in Amylalkohol löslichen, durch Ammoniak grün gefärbten, einen in Amylalkohol unlöslichen durch Ammoniak indigogefärbten. Dieser letztere findet sich nur in jüngeren Weinen.

Andrée[6]) hat den Weinfarbstoff ebenfalls untersucht und gefunden, dass die Trauben stets ein und denselben durch die

---

[1]) Chemie des Weines. 1856. p. 223.

[2]) Archiv der Pharm. XXI. p. 455.

[3]) Comptes rendus. Tome 86. p. 1507.

[4]) Borgmann: Analyse des Weines. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. 1884.

[5]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin. 11. p. 1870.

[6]) Archiv der Pharm. 217. p. 261.

Gährung unveränderlichen blauen Farbstoff enthalten. Die Verschiedenheit der Reactionen, welche die Farbstoffe verschiedener Rothweine zeigen, hängt nicht vom Farbstoff selbst, sondern von den übrigen in den Weinen enthaltenen Stoffen her. Andrée[1]) zeigte ferner, dass der Weinfarbstoff und der der Heidelbeere (Vaccin. Myrtill) identisch seien, was Gänge durch eigene unabhängige Forschungen bestätigt.

Nessler[2]) findet ebenfalls, dass sowohl die Farbenwandlungen bei Zusatz mancher Reagentien zum Wein als auch die raschere oder langsamere Oxydation des Farbstoffes mittels Salpetersäure, welche Erscheinung Z. Fanttogini[3]) und G. Cottini zur Unterscheidung des echten von gefälschtem Rothwein benutzen wollten, nicht durch die Verschiedenheit des Farbstoffes, sondern lediglich durch das Vorhandensein von mehr oder weniger zersetzten Farbstoffes bedingt sei.

Auch M. A. Glénard[4]) hat den Farbstoff des Weines studirt und ihm den Namen Oenolin beigelegt.

Noch mangelhafter sind unsere Kenntnisse hinsichtlich derjenigen Pflanzenfarben, welche zur Weinfärbung verwendet werden. Ihre Isolirung und Reindarstellung ist bis jetzt nicht gelungen und kennen wir nur Einiges hinsichtlich des Verhaltens dieser Farbstoffe gegen eine Anzahl von Reagentien.

So hat Ducleaux[5]) den Farbstoff der Malvenblüthe, der Kermesbeere und auch der Cochenille gegenüber dem Weinfarbstoff verglichen, andere Forscher das Verhalten gegen Thonerde, basisches und neutrales essigsaures Blei, kohlensaures Natron beobachtet und aus dem verschiedenen Verhalten dieser gegenüber reinem Weinfarbstoff Schlüsse für dessen Reinheit zu ziehen versucht.

A. Hilger[6]) hat den Farbstoff von Kermesbeeren (Phytolacca decandra) und von Beta. vulg. var. rubra in möglichst reinem Zustande isolirt und gefunden, dass derselbe bei Behandlung mit

---

[1]) Archiv der Pharm. 1880. 216. p. 90.
[2]) Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines. Stuttgart 1885.
[3]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin III. p. 914.
[4]) Annales de Ch. et de Ph. 3. Serie. Tome LIV. p. 360.
[5]) Zeitschrift für anal. Chemie. 13 464.
[6]) Separatabdruck aus: Die landw. Versuchsstationen. 1878. p. 457.

absolutem Alkohol in einen löslichen und unlöslichen Antheil zerlegbar sei, ferner hat der genannte Verfasser[1]) das Verhalten dieser Farbstoffe, so wie desjenigen der Malve und Heidelbeere gegen Ammoniak, concentrirtes Aetzkali, Kupfersulfat und naszinirenden Wasserstoff beobachtet.

Nicomēde[2]) hat Beeren und Wurzeln von Phytol. decandra untersucht und schreibt diesen toxische Wirkungen zu, er berichtet über tödtlich verlaufende Vergiftungsfälle, welche die Anwendung dieses Färbemittels keineswegs als eine harmlose erscheinen lassen.

An diese wenigen Angaben über die Charakteristik der Pflanzenfarbstoffe möge sich eine kurze Uebersicht über die Gesammtliteratur auf dem Gebiete der Erkennung der Echtheit des Weinfarbstoffes, sowie des Nachweises der fremden Farbstoffe reihen.

Blume[3]) empfiehlt in den zu prüfenden Wein ein Stückchen Brodkrume oder einen vorher gut ausgewaschenen Schwamm einzutauchen und diesen sich mit dem Rothweine vollsaugen zu lassen. Bringt man nun Brodkrume oder Schwamm in einen mit Wasser gefüllten Teller, so wird sich das Wasser sofort, wenn der Wein ein künstlich gefärbter war, röthlich violett färben. Echte Weine färben das Wasser erst nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde.

Dieses Verfahren wurde von R. Böttger[4]) als nicht zutreffend befunden, er glaubte daher folgendes als höchst probat empfehlen zu können: Kleine haselnussgrosse Stückchen weisser Badeschwämme werden mittelst Salzsäure von den eingemengten Kalktheilchen befreit und sorgfältig gewaschen. So präparirte, getrocknete, mit dem zu prüfenden Weine getränkte Schwämme zeigen nach öfterem Auswaschen mit gewöhnlichem Brunnenwasser und Ausdrücken zwischen Fliesspapier, wenn der Wein ein natürlicher war, sich nicht oder fast gar nicht gefärbt, während ein mit Malvenblüthen oder Heidelbeeren gefärbter stets auffallend bläulichgrau bis schieferfarben färbt. Böttger folgert daraus, dass das Spongin mit dem Farbstoff des natürlichen Rothweines keine Verbindung eingeht, während der

---

[1]) Archiv der Pharm. IX. p. 484.
[2]) L'Orosi 1887. Marro p. 1877 und Archiv der Pharm. XXV, p. 552.
[3]) Dingler's polyt. Journal. Bd. 170. p. 155.
[4]) Journal für praktische Chemie. Bd. 91. (4) p. 246.

Farbstoff von Malvenblüthen und Heidelbeeren in Folge des benutzten kalkhaltigen Quellwassers jene bläulichgraue Farbennüance hervorbringt.

A. Dupré[1]) benützt Gelatinewürfel, welche er 24—48 Stunden in dem zu prüfenden Weine liegen lässt. Die gewaschenen Würfel werden hierauf in Schnitte geschnitten und diese auf einer Glasplatte oder auf weissem Papier auf ihre Färbung untersucht. Fremde Farbstoffe dringen meist mehr oder minder tief in die Gallerte ein und zeigen sich dort in den ihnen eigenthümlichen Farbennüancen. Langsam in die Gallerte dringen ein: der Farbstoff reinen Weines und der der Rhathaniawurzel. Rosanilin, Cochenillefarbstoff, Campecheholz, Fernambuc, Indigo, Lackmus, Rothkohl, rothe Rüben, Malva silvestris, Althaea officinalis dringen dagegen schnell ein. Später hat auch Dupré[2]) auf den Unterschied zwischen dem Verhalten des Heidelbeerfarbstoffes gegenüber reinem Weinfarbstoff bei der Dialyse aufmerksam gemacht.

E. Jaquemin[3]) hat gefunden, dass sich Anilinfarben und die Farbstoffe der Orseille, Malve etc. direct auf Nitrocellulose ausfärben und dass sich die Anilinfarben, namentlich gilt dies für Fuchsin, in ihrem Verhalten gegen Ammoniak wesentlich von den Pflanzenfarben unterscheiden. Bei reinem Weine erscheint die Schiessbaumwolle farblos.

Fantoggini und Cottini glaubten in dem Verhalten gegen HNO_3 ein Unterscheidungsmerkmal gefunden zu haben, doch zeigte später Sestini,[4]) dass das Verhalten keineswegs in allen Fällen zutreffend sei.

Sulzer[5]) empfiehlt wiederum die Anwendung von concentrirter HNO_3 zur Unterscheidung von ungefärbtem und künstlich gefärbtem Rothwein.

Facon[6]) hat angegeben, dass reiner Rothwein beim Versetzen mit seinem gleichen Gewichte grob gepulverten Braunsteins und fleissigem Umrühren in einer Viertelstunde entfärbt werde, künstlich gefärbter dagegen mehr oder weniger roth erscheine.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1879. p. 496.
[2]) ibid. 1882. p. 430.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1880. p. 225.
[4]) Landwirthschaftl. Versuchsstationen. 15. p. 9.
[5]) Schweizer Wochenschrift für Pharm. 1876. p. 160.
[6]) Zeitschrift für analyt. Chemie. VII. p. 121.

Dasselbe Verfahren wendet P. Pastorovich[1]) zum Nachweis der Beerenfarbstoffe und der Cochenille an.

Pizzi[2]) erweitert diese Methode auch für die Auffindung von Campecheholz, indem er den mit Braunstein geschüttelten Wein filtrirt zu dem Filtrate Zn + HCl bringt. Hiedurch wird Hämatoxilin zurückgebildet, welches durch eine neutrale Lösung von Ferrosulfat sich violett färbt.

G. C. Wittstein hat die Facon'schen Angaben, die von einer Commission von Sachverständigen als vollkommen begründet bezeichnet worden waren, einer Prüfung unterzogen und gefunden, dass das Verfahren keineswegs zuverlässige Resultate liefere.

C. Jegel bringt zum Rothwein Zinkpulver, schüttelt und erwärmt, wenn es sich um intensiv gefärbte Rothweine handelt. Aus der bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich an der Luft ein tiefvioletter Niederschlag ab, der in Säuren mit rother Farbe löslich ist, ein gleiches Verhalten zeigt nur Heidelbeersaft.

Nach R. Böttger[3]) lässt sich der Farbstoff der schwarzen Malve auf folgende Weise im Rothwein erkennen: Man mischt 10 ccm Rothwein mit 90 ccm destillirten Wassers, nimmt von diesem Gemische 30 ccm und setzt 10 ccm einer conc. $CuSO_4$lösung zu. Ist der Wein echt, so wird er sofort entfärbt, ist er dagegen mit schwarzer Malve gefärbt, so entsteht eine prachtvolle violette Flüssigkeit.

Eugen Dietrich[4]) verwendet das gleiche Reagens für die Prüfung französischer Weine auf ihre Farbenechtheit. Die Lösung von $CuSO_4$ im Verhältnisse von 1 : 10 zu einer mit der zwanzigfachen Wassermenge verdünnten Weinmenge gebracht, ruft veilchenblaue Färbung und eine Trübung hervor, wenn der Wein gefärbt war und ein Verschwinden oder fast gänzliches Verschwinden ohne Trübung, wenn der Wein echt war. In der Originalarbeit[5]) fehlt merkwürdigerweise die Angabe, womit der Wein gefärbt war.

Nach K. Calmberg[6]) ist das Verhalten echter Rothweinfarbe gegenüber $CuSO_4$ dasselbe wie der Malvenfarbe.

---

[1]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Berlin 15. p. 808.
[2]) Ebenda 14. p. 1217.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 15. p. 107.
[4]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 14. p. 99.
[5]) Archiv der Pharm. (3 R.) 5. p. 463.
[6]) Archiv der Pharm. 211. p. 47.

Stein[1]) kommt bei einem Rothwein, der nur 20 % Malvenfarbstoff enthält, zu dem gleichen Resultat wie Calmberg.

Eugen Dietrich[2]) empfiehlt mit essigsaurem Bleioxyd, Barytwasser getränkte Filtrirpapiere zur Weinprüfung zu verwenden. Echter Wein lasse die Papiere farblos, gefärbter Wein erzeuge darauf violette bis blaue Flecke.

A. Hilger[3]) hat das Verhalten reinen Weines und der Pflanzenfarben gegenüber kohlensaurem Kalk und Aetzkalk geprüft und findet in den Farbenwandlungen, ihrer raschen oder weniger raschen Aufeinanderfolge ein Unterscheidungsmerkmal im Vergleiche mit dem schiefergrauen Ton, den diese, in Pulverform angewendeten Reagentien in reinem Wein hervorrufen.

Das gleiche Reagens empfiehlt auch Nessler, doch wurden diese Reactionen später von ihm selbst als nicht immer zutreffend bezeichnet.

Boni[4]) versetzt zum Nachweise des Campecheholzfarbstoffes den verdächtigen Wein mit Kalkmilch. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt, das Filtrat mit H_2O verdünnt und so lange verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit wieder eine rothe Farbe angenommen hat. Dann wird absoluter Alkohol zugesetzt und von Neuem filtrirt; fügt man zu dem Filtrate einige Tropfen Ammonmolybdenat, so verwandelt sich die Farbe bei Anwesenheit des fraglichen Farbstoffes in Purpurroth, während sie bei echtem Wein unverändert bleibt.

A. Gautier's[5]) epochemachende Arbeit nimmt nicht wie die meisten der bis jetzt erwähnten, auf das Vorhandensein eines einzelnen, sondern auf die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Weinfarbstoffsurrogate Rücksicht. Unter den verschiedenen Reagentien, welche Gautier bei seinen Versuchen anwendet, sind kohlensaures Natron für die Erkennung von Attich, Hollunder und Malve, sowie basisch essigsaures Bleioxyd, die hiedurch entstandenen, verschiedenartig gefärbten Niederschläge sowie ihre Filtrate, die wichtigsten,

[1]) Dingler's polyt. Journal 224. p. 533.
[2]) Archiv für Pharm. (3) 5. p. 463.
[3]) Archiv für Pharm (3) 9. p. 481.
[4]) Pharm. Zentralblatt 23. p. 593.
[5]) Archiv für Pharm. (3) 9. p. 486.

Dagegen findet Gautier in dem von Filhol angegebenen Schwefelammonium, an der Facon'schen Braunsteinprobe, an dem Verhalten gegenüber schwefliger Säure keine befriedigenden Reagentien und Anhaltspunkte.

Die äusserst umfangreichen Tabellen, so wie der mit grosser Sorgfalt ausgearbeitete systematische Gang lassen keinen Auszug zu. Weine, welche mit Heidelbeeren gefärbt sind, soll man immer auf Citronensäure prüfen, ihre Gegenwart liefert ein gutes Beweismittel dieses Betruges.

Ebenso lässt Stierlein's Arbeit [1]), der die Reactionen von reinem Wein Campeche, Heidelbeere, Kirschsaft, Klatschmohn, Sambucus nigra, Cochenille, Lackmus, rothe Rüben, Saft von Ligustrum vulgare und Phytolacca decandra gegenüber kohlensaurem Natron, Ammoniak, Borax-Alaun und Bleiacetatlösung etc. beobachtet, keinen Auszug zu. Auf diese beiden Arbeiten sei hiemit hingewiesen.

J. de Groot [2]) schüttelt ein Volum Wein mit einem Volum Chloroform drei Volumen absoluten Alkohol und setzt zu diesem Gemische zwei Volumen destillirtes Wasser. Er beobachtet die Färbungen der sich bildenden Schichten bei Zusatz von Ammon und will hieraus den Nachweis von Carmin, Fliederbeeren, Klatschrosen folgern.

Mellies [3]) beobachtet die Farbenveränderungen bei Zusatz von Aether und Ammoniak, indem er den zu prüfenden Wein mit Aether schüttelt. Ist die ätherische Schichte gelb gefärbt und wird nach Zusatz einiger Tropfen NH_3 hochroth, so ist dem Weine Campecheholz zugesetzt. Färbt sich die ätherische Schichte röthlich bis violett und behält sie bei Zusatz von Ammoniak diese Farbe, so enthält der Wein Färbermoos. Verliert der rothgefärbte Aether, wenn er mit NH_3 vermischt wird, seine rothe Farbe, ohne in Violett überzugehen, so ist nur der natürliche Farbstoff des Weines zugegen gewesen. Verliert der rothgefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe, ohne dass letzterer sich selbst färbt, so ist dem Weine Fuchsin zugesetzt. In dem Falle, wo der Aether sich nicht färbt, verwendet man ein Volum Wein, zwei Volumen Wasser und $^1/_2$ Volum NH_3;

[1]) Ueber Weinfälschung und Weinfärbung. Bern 1872. Aus Konig: Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 2. Bd. 2. Aufl. p. 571.

[2]) Zeitschrift des allg. österr. Apotheker-Vereines 20. p. 21.

[3]) Pharm. Zentralhalle 16. p. 34.

wird der Wein braunroth, so enthält er Cochenille; färbt er sich dagegen grün, so kann man annehmen, dass keine der angeführten Substanzen vorhanden ist.

W. Stein[1]) hat eine Methode zur Erkennung künstlich gefärbter Weine veröffentlicht, welche sich auf das Verhalten der Farbstoffe zur Wollfaser und Thonerde gründet und zwar verbinden sich:

1. direct mit der Wollfaser Fuchsin und Indigo,
2. einer Beize bedürfen Blauholz, Rothholz, Cochenille,
3. leicht mit Thonerde, schwach mit reiner oder gebeizter Faser verbinden sich Weinfarbstoff, Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren, Malvenblüthen.

E. Jaquemin[2]) benützt mit Chromsäure gebeizte Wolle als Reagens auf gewisse Farbstoffe.

F. Boyer und H. Coulet[3]) verwenden mit Zinnsalz gebeizte Wolle zum Nachweis von Cochenille im Wein.

Einen ausführlichen Gang zur Ermittlung der wichtigsten Weinfarbstoffsurrogate hat G. Chancel[4]) angegeben. Darnach werden 10 ccm Wein mit überschüssigem Bleiessig erwärmt, filtrirt und der Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen. Ist das Filtrat röthlich gefärbt, so enthält es Fuchsin, welches durch Schütteln mit Amylalkohol erkannt werden kann; geringe Mengen Fuchsin können sich jedoch auch im Niederschlage finden.

Den Niederschlag behandelt man mit einer zweiprocentigen Lösung von kohlensaurem Kali. Dadurch wird das etwa mit niedergerissene Fuchsin, sowie das Cochenilleroth und der Indigo aufgenommen, während Campecheroth und Alkannaroth im Niederschlag verbleiben. War der Wein nicht künstlich geröthet, so sieht die alkalische Flüssigkeit gelb oder schwach grüngelb aus.

Die alkalische Flüssigkeit wird durch Ansäuern mit Essigsäure und Schütteln mit Amylalkohol von dem etwa in demselben enthaltenen Fuchsin befreit, das carminsaure und indigoschwefelsaure Kali werden hierbei nicht zersetzt und sind unlöslich in Amylalkohol.

---

[1]) Dingler's polyt. Journal 224, 553.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 13. p. 465.
[3]) Ebenda 13. p. 464.
[4]) Comptes rendus 84. p. 348.

Durch Zusatz von H_2SO_4 macht man die beiden genannten farbigen Säuren frei und schüttelt mit Amylalkohol, der nur die Carminsäure aufnimmt. War der Wein reich an Cochenilleroth, so sieht die alkoholische Lösung schon an und für sich roth aus, anderenfalls nimmt man den Spectralapparat zu Hilfe. Schüttelt man den Campecheroth und Alkannaroth enthaltenden Pb niederschlag mit K_2S lösung, so löst diese den Farbstoff des Cochenille und des Weines auf. Der Campecheholzfarbstoff kann im Weine direct nachgewiesen werden: Man erhitzt einige ccm Wein mit kohlensaurem Kali und setzt Kalkwasser hinzu. Bei reinem Wein wird das Filtrat grünlich gelb, bei Anwesenheit von Campecheroth schön roth gefärbt sein. Dem nunmehr in Schwefelblei verwandelten Niederschlag lässt sich durch Alkohol Alkannaroth entziehen.

Cotton[1]) fällt mittelst überschüssigem Bleiessig den verdächtigen Rothwein, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Nach dem Trocknen wird er in starkem Alkohol, dem 10 % NH_3 zugesetzt sind, gelöst. Reiner Wein und solcher, der vegetabilische Farbstoffe enthält, gibt keine Färbung an den ammonalkalischen Alkohol ab. Wein, der Cochenille enthält, gibt zwar auch keine sofortige Färbung, aber nach Verlauf einiger Tage nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an. Orseille dagegen tritt sofort mit ihrer natürlichen rothvioletten Farbe hervor und geht in dem Vehikel in Lösung. Alle übrigen zum Färben von Rothwein angewendeten Farbstoffe zeigen kein gleiches Verhalten.

S. Gotton[2]) berichtet über die Verwendung des Saftes schwarzer Johannisbeeren (groseiller noir au cassis) zur Rothweinfärbung in einigen Gegenden Frankreichs und über ihre Erkennung. Derart gefärbten Rothwein erkennt man, indem man ihn mit einer fünfprocentigen wässerigen Zinnchloridlösung in hinreichender Menge versetzt. Es entsteht hiebei eine Violettfärbung, deren Intensität das Vier- bis Fünffache der ursprünglichen Weinfarbe übertrifft. Mit Malven, Hollunder oder Heidelbeeren gefärbter Wein nimmt dabei eine mehr rothe Färbung an. Cochenille zeigt keine solche Erscheinung, hingegen tritt dieselbe Farbenwandlung bei Anwesenheit von Campecheholzfarbstoff auf. Dieser unterscheidet sich jedoch

[1]) Archiv der Pharm. XXII. p. 435.

[2]) Vierteljahreszeitschrift für Nahrungs- und Genussmittel 1887. p. 112.

leicht durch sein Verhalten zu kohlensaurem Natron, Alaun und Aether. Dieses Verhalten bezieht sich jedoch nur auf einen Wein, der ausschliesslich mit Johannisbeeren gefärbt ist. Bei gleichzeitiger Anwesenheit natürlichen Weinfarbstoffes ist der Nachweis schwieriger.

Desmoulins berichtet über die Färbung des Weines mit Hollunderbeeren. Girard erkennt solchen verfälschten Wein an der grüngrauen Färbung, welche er auf Kreide hervorruft; nach Famé, mit Tannin und Gelatine behandelt, gibt ein solcher Wein ein rothes Filtrat und rothvioletten Gelatineniederschlag.

Husson wendet Alaun und Bleizucker an; gefärbte Weine geben violetten Niederschlag und violette Flüssigkeit, reine Weine farbloses Filtrat.

Robinet verwendet Quecksilbernitrat und Aluminiumacetat.

Herz[1]) erinnert an das eigenthümliche Verhalten der Pflanzenfarben gegenüber concentrirter Brechweinsteinlösung und gründet hierauf folgende Methode: Im Reagircylinder werden etwa 10—15 ccm des zu prüfenden Weines mit circa 5 ccm einer concentrirten Brechweinsteinlösung geschüttelt und dann im auffallenden und durchfallenden Lichte betrachtet. Tritt nicht sogleich eine Farbenveränderung ein, so stellt man einige Stunden oder über Nacht bei Seite, wobei sich ein gefärbter flockiger Niederschlag abscheidet. Echte Rothweine der verschiedensten Herkunft nehmen dadurch lediglich eine kirschrothe Farbe an, während fast alle anderen versuchten rothen Pflanzenfarben die mannigfachsten Nüancen gaben.

Die Versuche stellt Herz sowohl mit gefärbten Weissweinen, als auch mit Rothweinen, die mit 10—20 % dieser künstlich gefärbten Weine verschnitten wurden.

Es werden durch Brechweinstein gefärbt:

Rothwein echt	kirschroth,
Klatschrosen	dunkelkirschroth,
Kirschen	violett,
Fliederfarbstoff	rothviolett,
Heidelbeeren	blauviolett,
Ligusterbeeren	rein violett.

---

[1]) Chemikerzeitung 1886. p. 968.

Mit 90 % Rothwein sind diese Farben natürlich weniger intensiv, aber nach längerem Stehen und durch Vergleich mit reinem Rothwein noch sicher zu erkennen.

T. Nakahama[1]) beschäftigt sich mit der speciellen Erkennung von Heidelbeersaft oder -Wein im Rothwein und findet, dass kein Reagens einen so sicheren Schluss auf die Anwesenheit genannter Färbemittel zulasse wie das von Herz in Vorschlag gebrachte, doch darf der Zusatz dieser Surrogate für Heidelbeersaft nicht unter die Grenzen 30—20 %, für Heidelbeerwein nicht unter 40—30 % gehen. So lange sich kein Naturwein findet, der ähnliche Erscheinungen zeige, sei dieses Reagens äusserst verlässlich.

Samelson[2]) empfiehlt zur Erkennung gefärbter Rothweine salpetrigsaures Natron zuzusetzen und die Menge der Niederschläge, sowie die Farbe der überstehenden Flüssigkeiten als Anhaltspunkte zu benützen.

Bellier[3]) wendet zwei Salzmischungen, einmal eine solche aus 94 Theilen entwässerten Zinnchlorürs und 217 Theilen wasserfreien Borax, dann eine solche aus gleichen Theilen Borax und gepulvertem Bleiacetat zum Nachweise von Cochenille, Phytolacca decandra, Orseille und Rothrübenfarbsaftes an.

I. Methoden für die Erkennung von Theerfarben im Weine.

Unter den Theerfarben war in erster Reihe das Fuchsin ein viel angewendeter und wegen seiner grossen Färbekraft viel begehrter Farbstoff, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker alsbald auf sich lenkte. Nebst den im vorigen Abschnitt bereits erwähnten Methoden sind hier die folgenden speciell für diesen Farbstoff oder seine unter den verschiedensten Benennungen, als Grenadin, Ceriso, Rubin, Azalein, Anilinroth, Roseïn, im Handel vorkommenden Verwandten, zu nennen.

R. Brunner[4]) erwärmt den zu untersuchenden Wein mit einem Stückchen Stearinsäure bis zum Schmelzen der letzteren,

[1]) Archiv für Hygiene 1887. p. 419.
[2]) Chemikerzeitung 1886. p. 998.
[3]) Archiv für Pharm. XXIV. p. 638.
[4]) Archiv für Pharm. 1879. p. 15.

rührt einige Minuten lang stark um und wartet bis das Stearin sich wieder abgeschieden hat und lässt erkalten. War der Wein fuchsinhaltig, so erscheint die Stearinsäure mehr oder weniger intensiv violett gefärbt. Bei fuchsinfreiem dunkelrothen Wein färbt sich das Stearin nie violett, höchstens erscheint die untere Fläche der Scheibe schwach röthlich von einzelnen beim Erstarren mechanisch eingeschlossenen Weintropfen.

Flükiger[1]) gibt an, dass verdünnte Fuchsinlösungen durch Chlorwasser höchst auffällig dunkelmissfarbig gefärbt werden. Lässt man in die verdünnte Fuchsinlösung etwas Bromdampf fallen, so entsteht eine ebenfalls dunkle violette Färbung; in beiden Fällen ist die dunkle Färbung sehr beständig und nachhaltig. Der Farbstoff des Weines und der der Himbeere wird durch Chlor oder Brom augenblicklich zerstört. Nimmt man daher den Bleichungsversuch mit Chlorwasser oder Bromdampf vor, so wird unverfälschter Wein hellgelblich, während Fuchsin Färbungen veranlasst, die dunkler aussehen als die ursprüngliche Probe.

Solani[2]) will Weine, die mit Fuchsin gefärbt sind, dadurch erkennen, dass sie bei Zusatz von $^1/_5$ Glycerin sich nicht entfärben, während reine Weine vollständig entfärbt, mit Phytolacca gefärbte gelblich roth werden.

Eine ähnliche Reaction gibt Uffelmann[3]) für reinen Wein an. Bringt man zu einem halben ccm Rothwein 3 ccm Glycerin, 3 ccm absoluten Alkohol, so tritt fast vollständige Entfärbung ein, oder es bleibt ein schwach graubläulicher Schimmer, welcher auf Zusatz einer Mineralsäure wieder einer Rosafärbung Platz macht. Gefärbte Weine zeigen dieses Verhalten nicht.

Latour[4]) modificirt die von Ivon ursprünglich angegebene Methode dahin, dass er 25 g verdächtigen Weines mit 2 g gereinigter Thierkohle schüttelt, filtrirt, die Kohle mit H_2O auswäscht, trocknet und mit einer Mischung von 5 g NH_3 und 100 Theilen Aether extrahirt. War Fuchsin vorhanden, so färbt sich der Aetherauszug bei Behandlung mit Essigsäure roth.

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 1878. p. 108.
[2]) Oenologische Jahresberichte 1880. p. 137.
[3]) Archiv für Hygiene 1883. p. 456.
[4]) Giornale vinicolo italiano 1881. VII. p. 431.

E. Bouilhon[1]) wendet zur Erkennung von Fuchsin im Rothwein kristallisirtes Barythydrat an nach folgendem Verfahren: 500 ccm werden bis auf 125 ccm eingedampft und hiezu 20 g kristallisirtes Barythydrat zugesetzt. Nach innigem Mischen und Erkalten filtrirt man und wäscht mit H_2O aus bis das Filtrat 125 ccm beträgt. Das Filtrat bringt man hierauf mit 50—60 ccm Aether in einen Viertelliterkolben, schüttelt heftig, lässt die Flüssigkeit abscheiden, trennt die ätherische Schicht, bringt sie in eine Porcellanschaale, setzt etwas Essigsäure und 3—4 Tropfen destillirten Wassers zu und taucht ein Flöckchen weisser Seide ein. Auf diesem fixirt sich dann der Farbstoff unter Rosafärbung der Seide. Nach Angaben des Verfassers kann man nach dieser Methode noch ein Hundertmilliontel Fuchsin im Weine nachweisen.

M. Ch. Girard[2]) dehnt seine Untersuchungen sowohl auf Fuchsin, wie auf andere Anilinfarbstoffe aus. 150 ccm Wein werden mit Barytwasser oder Aetzkali alkalisch gemacht und sodann mit 25 bis 30 ccm Essigäther oder Amylalkohol geschüttelt. Die filtrirte ätherische oder amylalkoholische Lösung wird schnell über einem Seidenfaden verdampft. Ist auf der Wolle oder Seide eine rothe Färbung entstanden, so befeuchtet man mit einigen Tropfen concentrirter HCl. Rosanilin entfärbt sich und gibt eine Nüance wie welke Blätter; H_2O im Ueberschuss ruft die Färbung wieder hervor. Safranin geht in violett, blau und schliesslich grün über. Mauveanilin gibt mit HCl eine zunächst indigoblaue und schliesslich gelbe Färbung. Chrysotoluidin entfärbt sich durch HCl nur sehr wenig; um es zu charakterisiren lässt man die Lösung mit etwas Zinkpulver kochen. Die Basen geben farblose Leukoderivate, während die Färbung des Chrysotoluidins durch Einwirkung der Luft wiedererscheint.

Anilinbraun fixirt sich auf dem Gewebe mit rothgelber Farbe; an der Luft, oder mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet, geht diese Nüance in tief braunroth über. Um Rosanilin und die ähnlichen Farbstoffe von Cochenille zu unterscheiden, genügt es, das Gewebe, auf welchem man den Farbstoff fixirte, mit einigen Tropfen Natriumhydrosulfitlösung zu behandeln.

Die Rosanilinsalze werden vollständig entfärbt, während die rosenrothe Färbung der Cochenille nur langsam zerstört wird.

[1]) Pharm. Zeitschrift für Russland. 16. p. 80.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie 1879. p. 494.

Fordos[1]) empfiehlt zum Fuchsinnachweis 10 ccm Wein mit ca. 20 ccm Ammoniak zu schütteln, 10 ccm Chloroform hinzuzufügen und das Gemische in einem verschlossenen Reagensglase, ohne es zu schütteln, einige Male umzuwenden, hierauf das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters von der überstehenden Flüssigkeit zu trennen und es auf dem Sandbade über einem Stück weissen Seidenstoffes zu verdunsten. Fuchsin gibt sich durch eine Röthung der Seide zu erkennen. Zum Beweise, dass eine erhaltene Färbung von Fuchsin herrührt, genügt es, die gefärbte Seide mit etwas NH_3 zu behandeln; die Farbe muss sogleich verschwinden und wieder zum Vorschein kommen, wenn man durch Erhitzen das NH_3 verjagt.

Zum Nachweise geringer Mengen Fuchsin hat N. Wartha die ursprünglich Falières'sche von Ritter wiederum verbesserte Methode dahin modificirt: 150 bis 200 ccm Wein werden auf $^1/_3$—$^1/_5$ eingedampft und der Rückstand noch warm in einen mit Glasstöpsel versehenen reinen Glascylinder gebracht, mit Ammoniak versetzt, 30—40 ccm Aether zugegossen, der Cylinder geschlossen und vorsichtig geschüttelt, um Emulsionsbildung zu vermeiden. Die klare Aetherschicht wird in ein Porcellanschälchen filtrirt, in dieses 1—2 Fädchen reiner, vorher gewaschener und wieder getrockneter Strickwolle von ungefähr 3—4 cm Länge gelegt und den vollständig farblosen Aether an einem warmen Ort verdunsten gelassen. Waren auch nur geringe Mengen von Fuchsin zugegen, so färbt sich die Wolle. Der Faden wird zur Hälfte mit Ammoniak, die andere mit Salzsäure befeuchtet. In beiden Fällen wird die rothe Färbung verschwinden, wenn sie von Fuchsin herrührte.

Nessler und Barth[2]) haben die Falières'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Fuchsins benützt, indem sie Fuchsinlösungen von ganz bestimmtem Farbstoffgehalte nach obiger Angabe behandelten und den Farbstoff auf Fäden gleicher Länge fixirten.

G. Romei[3]) nimmt 4—5 ccm Wein und setzt etwas Bleiessig zu. Diese Behandlung bezweckt die Fällung der Substanzen, welche den reinen Rothwein färben und in Amylalkohol löslich sind, daher den Nachweis des Fuchsins stören würden. Sodann setzt man

---

[1]) Bull. de la societé chim. de Paris. 26. p. 487.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie 1884. p. 318.
[3]) Zeitschrift für anal. Chemie 1872. p. 176.

die gleiche Quantität Amylalkohol zu, schüttelt die Flüssigkeit stark und lässt absetzen. Man beobachtet drei getrennte Schichten; die unterste ist gebildet durch den bleihaltigen Niederschlag; die mittlere ist wässerige Lösung und die obere besteht aus ungefärbtem oder gefärbtem Amylalkohol, je nachdem dem Wein gar kein oder wenig Fuchsin beigemengt ist. In den Amylalkohol können auch Orseille und Rosolsäure übergehen; zu ihrer Unterscheidung werden 50 ccm Wein mit 10 ccm Bleiessig von 1,320 specifischem Gewicht erwärmt, jedoch nicht bis zum Kochen, und filtrirt. Dem fast erkalteten Filtrate setzt man 10 Tropfen Essigsäure und 10 ccm Amylalkohol zu und schüttelt kräftig. Der oben wieder abgelagerte Amylalkohol ist farblos, wenn der Wein rein ist, rosa oder kirschroth, wenn der Wein Fuchsin haltig, gelb, wenn er Rosolsäure, rosaroth oder violettroth, wenn der Wein Orseille haltig ist. Man giesst den gefärbten Amylalkohol ab und schüttelt ihn mit einem gleichen Volum schwacher Ammonflüssigkeit. Entfärbt sich der Amylalkohol, ohne das Ammoniak zu färben, so liegt Fuchsin vor; entfärbt sich der Amylalkohol, wird aber gleichzeitig die Ammoniakschichte violettroth, so zeigt dies Rosolsäure — violettblau Orseille an.

F. König[1]) empfiehlt 50 ccm Wein mit Ammoniak in geringem Ueberschuss zu versetzen, bis die rothe Farbe in ein schmutziges Grün übergegangen ist. Die Mischung kocht man mit reinen weissen Wollfäden, bis aller Alkohol und der Ueberschuss an Ammoniak verjagt ist. Fuchsin fixirt sich hiebei auf der Wolle; auch bei unverfälschtem Rothwein nimmt die Wolle immer eine schwach röthliche Farbe an. Um daher jeden Zweifel zu heben, wird die gewaschene Wolle in einem Proberöhrchen mit reiner Kalilauge durchfeuchtet, doch darf die Wolle nicht in der Kalilauge schwimmen. Man erhitzt, bis sie sich vollständig zu einer mehr oder weniger braunen Flüssigkeit gelöst hat, versetzt dieselbe nach dem Erkalten mit dem halben Volumen Alkohol und schichtet das gleiche Volum Aether darüber, worauf man erst gelinde, dann stark schüttelt. Bei Gegenwart der geringsten Fuchsinmenge färbt sich die abgegossene ätherische Lösung roth, wenn man mit Essigsäure ansäuert. Auch violette und blaue Farbstoffe lassen sich nach dieser Methode nachweisen, da der natürliche Weinfarbstoff durch die verschiedenen Operationen zerstört wird.

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 13. p. 2263.

Wie Wolf, Cazeneuve und andere Forscher zeigten, ist die Haltbarkeit des Fuchsins im Weine eine relativ geringe; bessere Dienste als dieses leistet die Rosanilinsulfosäure, deren Natriumsalz als Fuchsin *S* oder Säurerubin in den Handel kommt.

Kayser[1]) berichtet über die Anwendung des Fuchsin *S* als von französischen Weinhändlern häufig verwendetes Färbemittel, dessen Farbe der Weinfarbe näher stehe als diejenige des Fuchsins.

Die Bestimmungsmethoden hiefür sind folgende:

Der Wein wird mit gereinigter Thierkohle entfärbt, filtrirt, die Kohle ausgewaschen und bei 80° getrocknet und mit 97% Weingeist übergossen. Bei Anwesenheit von Fuchsin *S* färbt sich der Alkohol roth. Ferner schlägt sich der Farbstoff auf ungebeizter Wollfaser nieder, wenn man diese längere Zeit im Wein kocht; die Wolle besitzt dann eine mit Wasser nicht abwaschbare, stark rothe Färbung, welche durch conc. Salzsäure nur etwas blasser gefärbt wird. Den sicheren Nachweis einer Färbung mit Fuchsin *S* führt der obengenannte Verfasser folgendermassen: Er versetzt 100 ccm Wein allmählig mit kleinen Portionen fein gepulverten Barythydrates bis zur Uebersättigung, welche man an der Umwandlung in ein schmutziges Blaugrün erkennt. Man erwärmt hierauf zwei Stunden im Dampfbade, lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit soviel Wasser, dass das Filtrat 100 ccm beträgt. Dieses wird auf 10 ccm eingedampft und mit verdünnter Essigsäure angesäuert und spectroskopisch geprüft. Ergibt diese Anwesenheit von Rosanilin, so kann Rosanilin oder Rosanilinsulfosalz vorhanden sein. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit Barythydrat erhalten worden war, und welcher unter Umständen die grösste Menge des als gewöhnliches Fuchsin zugesetzten Rosanilin enthalten kann, wird mit Wasser in einen Schüttelcylinder gebracht, mit Bleiessig und Ammoniak versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Bei vorhandenem Rosanilin ist die Alkoholschichte rothgefärbt und zeigt den charakteristischen Absorptionsstreifen.

Thomas[2]) berichtet über einen neuen Farbstoff als Weinfarbstoffsurrogat, der im Handel als Bordeauxroth bezeichnet und eine Pflanzenfarbe (?) sein soll. Seine Auffindung geschieht durch

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1881. 131.

[2]) Archiv der Pharm. XX. p. 384.

Fixirung auf Seide. Zur Controlle benützt er das Verhalten gegen alaunhaltige Kreide, auf welcher ein mit Bordeauxroth gefärbter Wein deutlich rothe Flecken hervorbringt. Der Verfasser macht zwei Fälle namhaft, wo der Wein ausschliesslich mit diesem Farbstoff gefärbt, also keinen Rothweinfarbstoff enthielt.

Wenn man Kaliumsulfat in mit Bordeauxroth gefärbtem Weine bestimmt, so ist es unmöglich, den Bariumsulfatniederschlag auszuwaschen, derselbe hält den Farbstoff hartnäckig zurück. Glüht man den Niederschlag und trägt Sorge die Temperatur nur allmählig zu steigern, so entwickelt der verbrennende Stoff einen aromatischen, zugleich an Naphtalin und Nitrobenzol erinnernden Geruch. Eine der wichtigeren Reactionen, die von Tannin und Gelatine, bleibt normal; der Versuch gibt eine entfärbte Flüssigkeit, wie bei einem Naturwein; mit Aluminiumsulfat und Ammoncarbonat gibt ein solcher Wein einen schön violetten Lack.

C. Amthor[1]) macht auf zwei neue Färbemittel aufmerksam, deren eines ein Theerfarbstoff ist und unter dem Namen Rouge végètal im Handel vorkommt. Er ist die Natriumverbindung einer gepaarten Schwefelsäure, ist leicht in Wasser löslich, in Aether unlöslich, in Amylalkohol wenig löslich; die alkalische ammoniakalische Lösung gibt nichts an Aether oder Amylalkohol ab, aber die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung gibt an Amylalkohol allen Farbstoff ab. Amthor bemerkt hiezu, dass der Amylalkohollösung beim Schütteln mit Ammon und gelindem Erwärmen der Farbstoff vollkommen entzogen wird, respective in das Ammoniak übergeht und dass ein Zusatz von Essigsäure die Flüssigkeit fast gänzlich entfärbt, wodurch sich der genannte Farbstoff vom Fuchsin, mit welchem er in der Amylalkohollösung verwechselt werden könnte, hinreichend unterscheidet.

Das zweite Färbemittel ist: Teinte baurdelaise, der vergohrene und eingedickte Heidelbeersaft nebst einem Zusatz von Alkohol, welches mit einer marktschreierischen Anpreisung seiner Färbekraft und seiner sonstigen Eigenschaften im Handel vorkommt.

Ein weiteres zum Weinfärben verwendetes Mittel theilt Jay[2]) mit. Dieses wird von spanischen Weinbauern in Huesca und Umgebung angewendet.

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1882. p. 378.

[2]) Bulletin de la société chim. de Paris. Tome 42. No. 3. p. 107.

Besonders nachgerühmt wird diesem Mittel der Umstand, dass es den Chemikern nicht gelingen werde, seine Gegenwart im Weine nachzuweisen. Es führt den Namen Tintura por los vinos und besteht aus rouge de Biebrich und einem Rosanilinfarbstoff.

Bernède[1]) erkennt Gentianaviolett und Fuchsin dadurch, dass er 10 g Phenol in 1 g Alkohol und 60 g Aether und dann 10 ccm des zu untersuchenden Weines mit 5 ccm dieses Phenoläthers in einem Reagircylinder durchschüttelt. Nach sehr kurzer Ruhe wird der Aether farblos, wenn der Wein echt war, bei einem mit obgenannten Farbstoffen gefärbten Wein roth oder violett obenauf schwimmen. Diese Reaction gelingt noch vortrefflich, wenn im Liter Wein 0,1 mg Fuchsin oder 1 mg Gentianaviolett enthalten sind.

J. Holtermann do Rego[2]) veröffentlicht mehrere Methoden, welche zum Nachweis von Theerfarbstoffen dienen sollen.

Die erste ist eine Modification des bereits angegebenen Verfahrens, indem das nach derselben erhaltene Filtrat nicht alkalisch, sondern sauer reagiren soll. Die Methode ist indess nur für grössere Mengen rother Farbstoffe mit Sicherheit anwendbar.

Die zweite Methode ist von so ausserordentlicher Empfindlichkeit, so dass von stark gefärbten portugiesischen Weinen, von denen einzelne mit zehn Theilen Wasser verdünnt noch stärker gefärbt erscheinen als gewöhnlicher Bordeaux nur fünf Tropfen, von den künstlich gefärbten sowie gewöhnlichen Bordeaux bis zu 1 ccm zum Versuche verwendet werden.

Gepulvertes schwefelsaures Mangan wird direct in starkem Wasserstoffhyperoxyd gelöst, der Wein und 2—3 Tropfen 10 % Ammoniak zugefügt, das Ganze zum Kochen erhitzt und filtrirt. Das Filtrat ist farblos und nimmt bei Gegenwart von Säurefarbstoffen eine deutlich röthliche Färbung an, wenn man es mit HCl übersättigt.

Diese Methode eignet sich sowohl für die rothen wie für die nicht rothen Farbstoffe; bei Gegenwart basischer Farbstoffe ist das Filtrat stark gefärbt und insofern der Versuch auch für deren Nachweis geeignet.

Den eben angegebenen Methoden zieht Verfasser jetzt folgende vor: Zu 15 ccm Wein setzt man genug Baryumhyperoxyd zu und

---

[1]) Journal de Pharm. et de Chemie 1887. T. 15. p. 29.

[2]) Repertitorium für anal. Chemie 1886. p. 503—505.

leitet einen Strom Kohlensäure circa fünf Minuten ein. Das Filtrat erscheint farblos und nimmt auf Zusatz von Salzsäure charakteristische Färbungen an. Der Versuch ist sehr empfindlich und eignet sich auch für nicht rothe Farbstoffe, nur muss man den richtigen Punkt beim Einleiten der Kohlensäure treffen. Das Gemisch soll nur Chocoladefärbung angenommen haben, nicht hellgelb werden. Bei Verwendung von viel BaO_2 erreicht man den Punkt schon in drei Minuten.

Herz[1]) setzt zu 30—50 ccm Wein 20—30 ccm einer kalt gesättigten Magnesiumsulfatlösung und fügt unter Umrühren 10 bis 20 ccm Aetznatronlösung zu. Das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd hüllt sowohl die natürlichen wie auch die meisten künstlichen Farbstoffe ein, mit Ausnahme des Orseillefarbstoffes und der Sulfosäuren. Ersterer liefert ein dunkelblaues Filtrat, letztere erkennt man beim Uebersättigen des farblosen oder gelbrothen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Magnesiumhydroxyd bringt man mit sammt dem Filter in eine Porcellanschaale, setzt etwas Sand zu und trocknet auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand extrahirt man mit Aether und verdunstet ihn mit Wollfäden, um Fuchsin nachzuweisen. Das Cassiine hinterlässt in der Schaale eine gelbbraune Farbe, die Wolle wird rothbraun, mit starker Salzsäure gelb, mit Ammon farblos. Der Verfasser gibt ferner die Färbungen der Rückstände an, welche man erhält, wenn man die mit verschiedenen Farbstoffen gefärbten Weine mit Amylalkohol ausschüttelt und diesen verdunstet. Diese Rückstände, so wie ihre Farbenwandlungen bei Behandeln mit concentrirten Säuren und Natronlauge sollen für die färbenden Zusätze charakteristisch sein.

Auf dem Umstande basirend, dass Metalloxyde im Stande sind, Flüssigkeiten gewisse Farbstoffe zu entziehen, beruht ein Verfahren, welches Cazeneuve[2]) angibt. Zu den Versuchen werden gelbes Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat und gelatinöses Eisenoxydhydrat verwendet. Das gelbe Quecksilberoxyd entzieht dem Wein in der Wärme und Kälte vollständig den normalen Farbstoff, sowie Cochenille und die zum Färben verwendeten Pflanzenfarben.

Nicht entzogen werden durch Quecksilberoxyd: Sulfofuchsin in der Wärme, Bordeauxroth B, Roccelinroth, Purpurroth, Croceïn BBB,

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1886. 650.

[2]) Vierteljahresschrift f. Chemie d. Nahrungs- u. Genussmittel 1886. p. 80.

Biebrichroth, Ponceau R, B, Orange R, RR, RRR, Orange II, Tropaeolin M, Tropeolin II, Gelb I, Binitronaphtolgelb, Gelb NS.

Theilweise werden zurückgehalten: Orange I, Safranin, Chrysoïdin, Chrysoïn, Methyleosin, Gelb II, Roth NN, Roth I, Ponceau RR.

Vollständig wird entzogen: Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau.

Es werden für 10 ccm Wein 0,2 g Oxyd verwendet.

Durch Bleioxydhydrat wird dem Wein schneller beim Erhitzen entzogen: Der normale Farbstoff, sowie Pflanzenfarben und Cochenille. Die Fuchsine werden dem Weine dagegen nicht entzogen. Die vom Oxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Regeneration des Fuchsins angesäuert.

Unbeeinflusst bleiben durch Bleioxydhydrat: Orange I, Safranin, Orange RRR, Tropaeolin M, Tropaeolin II, Chrysoidin, Chrysoïn, Orange II, Methyleosin, Binitronaphtolgelb, Gelb NS, Gelb I, Ponceau B.

Theilweise wird aufgenommen: Eosin S, Gelb II, Roth I, Ponceau RR.

Völlig absorbirt wird: Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau, Erythrosin, Sulfofuchsin, Bordeauxroth B, Purpurroth und lösliches Roccelinroth. Die vier letzteren werden durch Quecksilberoxyd nicht entzogen. Das Bleioxyd wird bei einem Wassergehalt von 20 % angewendet und zwar 2 g auf 10 ccm Wein.

Gelatinöses Eisenoxydhydrat entzieht, wie vorige, den Weinfarbstoff, Pflanzenfarben und Cochenille. Erythrosin, Sulfofuchsin, Bordeauxroth B, Purpur und lösliches Roccellinroth werden nicht absorbirt.

Die anderen Fuchsine werden dem Weine entzogen.

Ch. Blarez[1]) verwendet Bleioxyd, späterhin Bleibioxyd, da nach seinen Versuchen die Cazeneuve'schen Reactionen zu Täuschungen führen können.

Er schüttelt 20 ccm Wein mit 5 g Bioxyd und filtrirt. Die mit Sulfofuchsin gefärbten Weine liefern ein rosa bis rothgefärbtes Filtrat, während reine Weine oder mit andern rothen Farbstoffen gefärbte ein farbloses oder schwachgelbes Filtrat liefern.

Sulfofuchsin im Rothwein soll sich auch dadurch erkennen lassen, dass man 10 ccm des verdächtigen Weines mit einer Mischung

---

[1]) Vierteljahrsschrift für Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1886. p. 81.

von Mercuriacetat und Magnesia usta, etwa eine Messerspitze voll, zum Kochen erhitzt, filtrirt und ansäuert, wobei Rothfärbung eintritt, wenn Fuchsin *S* zugegen war. Oder man schüttelt 50 ccm des Weines mit 50 g Manganhyperoxyd, filtrirt und säuert das Filtrat an. Bei Gegenwart von vegetabilischen oder Azofarbstoffen, sowie Fuchsin bleibt das Filtrat farblos, während es sich roth färbt, wenn Fuchsin *S* zugegen war.

Schiff fand, dass verdünnte wässerige Lösungen von Rosanilinsalzen mit Schwefligsäure behandelt hell werden und mit Aldehyden sich stark violett färben.

S. G. Schmidt fand, dass auch Aceton die Violettfärbung bewirkt und die durch Schwefligsäure entfärbte Rosanilinsalzlösung lässt sich auch als Reagens auf Aceton benützen, umgekehrt kann man sie zum Nachweis von Rosanilinsalzen im Wein anwenden. Zur Untersuchung auf Magenta dampft man 100 ccm Wein auf 10 ccm ein, sättigt mit Schwefligsäure, fällt die natürliche Farbe mit Bleiacetat und setzt zum Filtrate Aceton.

Frehse[1]) will die Erkennung von Fuchsin und Säurefuchsin nach dem eigenthümlichen Verhalten dieser Farbstofflösungen gegen Schwefligsäure vornehmen. Diese Lösungen werden beim Behandeln mit Schwefligsäure farblos, nehmen aber beim Erhitzen wieder ihre rothe Farbe an. Leitet man in den verdächtigen Wein schweflige Säure und erhitzt die entfärbte Flüssigkeit zum Kochen, so ist mit dem Wiederauftreten der ursprünglichen Farbe die Anwesenheit von Fuchsin erwiesen.

Ch. O. Cürtmann[2]) benützt zum Nachweis der Anilinfarben die Hoffmann'sche Isonitrilreaction, indem er dieselbe umkehrt. 4 ccm Wein mit 2 Tropfen Chloroform und 4 ccm Kalilauge werden erwärmt und zur Verjagung des Chloroform aufgekocht. Der entstehende durchdringende Geruch des Iponitrils lässt die Anwesenheit der geringsten Spur eines Anilinderivates erkennen. Die Reaction ist mit Fuchsin schärfer als mit Rosanilinsulfosäuren; bei Anwesenheit letzterer ist es nöthig, einige Zeit mit Kalilauge zu digeriren. Bei gewissen Anilinfarben, wie Methylviolett, und bei Chrisanilinsalzen ist es nothwendig, diese erst durch Säuren zu zersetzen, ehe man die Behandlung mit Kalilauge vornimmt.

---

[1]) Journal Pharm. et Chimie. T. XIII. p. 260.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1887. p. 555.

N. Arata[1]) will die Untersuchung auf Theerfarbstoffe auf folgende Weise geführt wissen: 50 bis 100 ccm des verdächtigen Weines lässt man 10 Minuten mit 5 bis 10 ccm einer 10% Kaliumbisulfatlösung und 3 oder 4 Fäden weisser Wolle in einer Porcellanschaale oder Becherglas kochen. Statt des Bisulfates kann man auch Schwefel-, Salz-, Essig- oder Weinsäure verwenden. Die ausgewaschene Wolle wird mit Ammon behandelt. Enthält der Wein Theerfarbstoffe, so nimmt die Wolle nach dem Kochen eine intensivere rothe Farbe an als sie bei reinem Wein eintritt, und nach Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges, grünliches Weiss, sondern bleibt entweder beständig roth oder nimmt eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und dem Auswaschen des Ammoniak wieder das ursprüngliche Roth hervortreten lässt. Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffes ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um den Farbstoff zu zerstören, und presst zwischen Filtrirpapier ab. Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagensglas und tröpfelt conc. Schwefelsäure darüber. Dabei sieht man meistens schon die charakteristischen Reactionen der verschiedenen Diazoverbindungen auftreten. Zuweilen behält jedoch die Farbe ein schmutziges Grün und man ist genöthigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen. Zu diesem Zwecke giesst man soviel conc. Schwefelsäure auf die Wolle, dass dieselbe vollständig damit bedeckt wird, und drückt mit einem Glasstabe das Ganze gehörig durch und lässt 5—10 Minuten stehen, hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt die Schwefelsäure mit Ammoniak. Nach dem Erkalten übergiesst man 5—10 ccm reinem Amylalkohol und um ein besseres Absitzen zu erzielen, mit wenigen Tropfen Athylalkohol. Nach gelindem Schütteln hebert man die alkoholische Lösung ab, filtrirt, bringt zur Trockne und behandelt den rothen Rückstand mit ein paar Tropfen conc. Schwefelsäure. Je nach der Natur des Farbstoffes erhält man dabei eine andere Reaction.

Der Amylalkohol muss zum glatten Gelingen der Reactionen vollständig entfernt sein. In einzelnen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol nach der Filtration mit H_2O auszuschütteln,

---

[1]) Gaz. chim ital. Palermo. 1887. p. 48. Aus Repert. für anal. Chemie 1887. No. 17.

letzteres entzieht ihm sämmtliche Farbstoffe. Die rein wässerige Lösung wird zur Trockne eingedampft und mit dem Rückstand wie oben erwähnt verfahren.

Nach einem ganz neuen Princip wird der Nachweis von Anilinfarben von Carpenne[1]) geführt. Ausgehend von der Thatsache, dass das Oenocyanin, der natürliche Farbstoff des Rothweines, Fermentzellen nicht färbt, sammelt der Autor die aus Weisswein entstandenen Hefezellen, wäscht sie auf einem Filter bis zur völligen Neutralität des ablaufenden Waschwassers aus und bewahrt dieses Reagensferment im gut verschlossenen Glase als feuchte Masse auf. Man bringt von ihr eine kleine Menge zu einigen Cubikcentimetern des zu untersuchenden Rothweines und betrachtet verschiedene Tropfen dieser Mischung unter dem Mikroskop, wobei man am besten nur diffuses Licht unter den Objectträger gelangen lässt. Zeigen sich die Saccharomyceten gefärbt, so liegt Zusatz von Theerfarbstoffen zum Rothwein vor, sind sie farblos, so verschärft man die Probe durch vorheriges Einengen des Rothweines, Ausfällen der Tartrate mit Alkohol, abermaliges Einengen des Rothweines, den man sehr mit einigen Tropfen Wasser verdünnt. Findet auch jetzt keine Färbung der zugesetzten Fermentzellen statt, so darf die Abwesenheit von Anilinfarbstoffen als erwiesen betrachtet werden.

II. Optische Prüfungsmethoden.

Hier sei vorerst einer mikroskopischen Methode gedacht, die sich in Böttger's[2]) polyt. Notizblatt, 19. Jahrgang, p. 176, ohne Nennung des Namens ihres Verfassers, befindet: Ein künstlich gefärbter Rothwein lässt sich durch das Mikroskop leicht entdecken. Jeder Wein, welcher sein Pigment, seine Färbung nicht schon durch den Gährungsprocess assimilirt bekommen hat, kann mittelst des Mikroskops als künstlich gefärbt nachgewiesen werden. Der natürliche Rothwein zeigt nämlich in den eingetrockneten Tropfen eine homogene Mischung des Farbstoffes mit den übrigen Bestandtheilen des Weines. Der künstlich gefärbte hingegen zeigt Farbenkügelchen von verschiedenen Formen, je nachdem der Wein mit Kirschen,

---

[1]) Archiv der Pharm. XXV. p. 832.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1864. p. 230.

Hollunderbeeren, Malvenblüthen gefärbt ist. Bei starker Beleuchtung und Vergrösserung zeigt sich sogar schon auf dem Papier diese getrennte Ablagerung der Pigmente.

T. L. Phipson[1]) empfiehlt den Wein spectroskopisch zu untersuchen. Der natürliche Farbstoff des Weines erzeugt keine bestimmten Absorptionsstreifen, sondern nur eine allgemeine Absorption des Spectrum, die nach dessen violettem Ende allmählich zunimmt, während dagegen die Farbstoffe des Brasilienholzes und des Campecheholzes, sowie auch der Malvenblüthe in ihren wässerigen, etwas Alaun enthaltenden Lösungen sehr bestimmte Absorptionsstreifen hervorrufen. Der Verfasser bestimmt diesen Absorptionsstreifen für Malvenblüthe in der Nähe der Linie **D** und hält jeden Wein für verdächtig, welcher irgend welche Absorptionsstreifen zeigt.

A. Hilger[2]) untersucht den Saft reifer und unreifer Beeren von Phytolacca decandra in alkoholischer Lösung an und für sich, als auch bei Zusatz von Alkalien, spectroskopisch. Die durch diese Beobachtungsreihe gewonnenen Resultate stellen fest, dass der reine, unveränderte Farbstoff der Phytolacca zwei charakteristische Streifen in „Grün" besitzt, durch Alkali der Farbstoff verändert wird, die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen verschwinden und eine continuirliche Absorption veranlasst wird. Die gleichen Absorptionserscheinungen zeigt auch der aus frischen Wurzeln mittelst Alkohol extrahirte Farbstoff von Beta vulg. var. rubra.

Herrmann W. Vogel[3]) untersuchte die Absorptionsspectra reiner Weine und verschiedener zur Weinfärbung benützter Farbstoffe. Er fand bei reinen Weinen verschiedenen Alters und Farbenintensität übereinstimmende Spectralreactionen und untersuchte den Saft von Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Kirschen, Malven sowohl an und für sich, als auch in ihrem spectral analytischen Verhalten gegenüber Säuren und Ammoniak. Nach diesem sowohl, wie nach dem Verhalten gegen Tannin und Gelatine bilden Hollunderfarbstoffe und Malve eine Gruppe für sich, ebenso wie Heidelbeere und Kirsche. Die Glieder derselben Gruppe zeigen unter sich grosse

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1870. p. 121.
[2]) Separatabdruck aus: Die landw. Versuchsstationen. 1878. p. 458 u. d. f.
[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin. 8. p. 1246. ibid 1876. p. 1907.

Aehnlichkeiten; die Gruppen unter einander aber sehr bestimmte Unterschiede. Kirsche und Heidelbeerfarbstoff sicher zu unterscheiden ist schwierig.

F. von Lepel[1]) veröffentlicht eine Reihe spectroskopischer Beobachtungen über die Säfte der Himbeere, Kirsche, Erdbeere und Johannisbeere und gibt für die Charakteristica jedes einzelnen Saftes sowohl chemische, als auch optisch-analytische Belege.

Eingehende Studien über den Farbstoff des Weines und der Farbsurrogate hat J. Macagno[2]) veröffentlicht. Vorerst stellt Macagno das Absorptionsspectrum von jungem und zwei- bis dreijährigem reinen Rothwein, ferner die Spectra von Orseille, Malven, Kermes und Cochenille fest und findet, dass die Absorptionsspectra von Weinfarbstoff und des gleichfalls untersuchten Heidelbeerfarbstoffes völlig identisch sind. Zu seinen Beobachtungen benützt der Verfasser das Browning'sche Mikrospectroskop und als Lichtquelle eine Gasflamme; er stellt seine Beobachtungen durch Zahlen dar, welche Wellenlängen bedeuten, und gibt durch eigene Zeichen ihren Beginn, ihr Maximum und ihr Ende an. Vollständig sicher gelingt nach Macagno der Nachweis der Theerfarbstoffe Fuchsin, Saffranin und Methylviolett; von den beiden ersteren sollen noch 0,005 bis 0,006 g pro 1000 Liter neben Rothweinfarbstoff nachweisbar sein.

Die Ermittlung einer Verfälschung geschieht nicht im Wein selbst, sondern in einer Ausschüttlung desselben mit Essigäther. Sollte sich jedoch in diesem eine solche Menge lösen, sowohl des Weinfarbstoffes, als auch des Farbstoffsurrogates, dass man durch Vermischung beider Spectra nicht sicher wäre, es mit aufgefärbtem Wein zu thun zu haben, so wird es meistentheils genügen, den Wein mit seinem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser zu verdünnen und dann mit Essigäther zu behandeln, wodurch das Spectrum des eventuell in minimaler Menge gelösten Weinfarbstoffes kein stärkeres wird und nur jenes des Farbsurrogates zur Geltung kommt.

Wird indess durch die Verdünnung auch das Spectrum der zugesetzten Farbstoffe ein undeutliches, dann empfiehlt es sich, den Wein mit frisch gefälltem Bleioxyd zu schütteln, den grauen Niederschlag, welcher den Weinfarbstoff enthält, abzufiltriren und die röthliche Lösung des Filtrates zur spectralanalytischen Prüfung zu verwenden.

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1880. p. 2.
[2]) Oenol. Jahresberichte. 1881. p. 130.

Auch Kayser[1]) gibt an, dass Rosanilin und -sulfosalze sich im Spectroskop ganz charakteristisch durch den Absorptionsstreifen zwischen D und E erkennen lassen.

Eine sehr umfassende Mittheilung über das spectroskopische Verhalten der Weine, der Farblösungen und über ihre Auffindung im Weine gibt Uffelmann[2]) und bedient sich bei der bildlichen Darstellung der Spectra nicht der Vogel'schen Absorptionscurven, sondern einer getreuen Wiedergabe des spectroskopischen Bildes durch stärkere Schattirung der absorbirten Stellen im Spectrum. Zu seinen Arbeiten benützt Uffelmann das Taschenspectroskop von Schmidt-Hänsch und zu sehr genauen Bestimmungen der Absorptionsgrenzen das Kirchhoff'sche Spectroskop mit Millimeterscala. Verfasser gibt genaue Angaben über die Natur des Lösungsmittels, die Stärke der Lösung und die Schichtendicke an, er beobachtet das Verhalten reiner Weine an einem garantirt naturreinen Bordeaux; die gefärbten Versuchsweine stellt Uffelmann aus Wasser, Alkohol der betreffenden Farbstofflösung, etwas Bernsteinsäure, Essigsäure und weinsaurem Kali her.

Die Resultate seiner Beobachtungen, soweit sie sich im Auszuge wiedergeben lassen, sind folgende:

Reiner Wein löscht in einer 1 cm tiefen Schichte das ganze Spectrum bis auf d oder C aus.

Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, löscht er dunkelblau ganz aus und ruft von b bis D eine matte Verdunklung hervor, welche von E bis E $^2/_3$ D am stärksten auftritt, aber weder nach Rechts noch nach Links scharfe Abgrenzung zeigt. Diese Absorptionserscheinungen werden stärker und schärfer begrenzt, wenn man dem Wein Mineralsäuren, besonders HCl zusetzt.

Aehnliche Absorptionserscheinungen zeigt auch ein mit Malven, Heidelbeeren, rothen Rüben, Lackmus, Klatschrosen gefärbter Wein.

1. Ein ziemlich scharf begrenztes, dunkles Band zwischen E und D deutet auf Anwesenheit von Fuchsin.
2. Ein dunkles Absorptionsband oder Schatten auf D einerseits bis d anderseits D $^1/_2$ E . . . . Rainweide, Methylviolett.

---

[1]) Repert. für anal. Chemie. 1881. p. 131.

[2]) Archiv für Hygiene. 1883.

3. Zwei schmale Bänder, von denen eines neben D nach der blauen Seite hin, das andere, etwas breiter, nach E, b hin liegt und etwas dunkler ist . . . . Carmin.
4. Zwei Bänder, von denen eines auf D und von D nach D $^1/_3$ E, das andere auf D $^6/_8$ — $^7/_8$ E liegt . . . . Wein mit Orseille.

Als specielle Erkennungszeichen für die den Pflanzenfarbstoffen angehörigen Repräsentanten bezeichnet Uffelmann folgende:

Für Malven ist die Absorption des mit Aetzbarytlösung Kalkwasser, Ammoniak oder verdünnter Kalilauge als Streifen zwischen d und l eine ähnliche, aber mehr nach D hinübergreifende Absorption beim Versetzen mit Schwefelammon charakteristisch.

Die mit Kupfervitriol versetzte Lösung zeigt ein dunkles Band, welches von D bis D $^1/_3$ E am stärksten ist, von da bis E und C als mehr weniger ausgeprägter Schatten hinübergreift.

Ein mit Heidelbeersaft gefärbter Wein mit ein paar Tropfen Essigsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt, färbt diesen schwach gelblich. Setzt man zu dem ätherischen Extract 5—10 % Schwefelsäure, so gibt er an diese rosarothe Farbe ab. Der amylalkoholische Extract gibt mit Salzsäure angesäuert ein intensives Band zwischen D und E, mit Ammoniakwasser geschüttelt, färbt er dieses bläulich, mit Kalkwasser geschüttelt grünlich.

Rainweidebeeren im Wein lassen sich bei Zusatz von Weinsäure oder Salzsäure durch die intensive Färbung und die deutliche Absorption auf D erkennen, kein einziges der gebräuchlichen Weinfärbemittel bietet ein ähnliches Verhalten. Ist gleichzeitig Rothweinfarbstoff vorhanden, so gibt ein im Verhältniss von 1 Theil zu 3—4 Theilen Wasser verdünnter Wein, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sowohl ein Absorptionsband auf dem Felde b bis E $^1/_2$ D, als auch auf D und nächster Nachbarschaft.

Lackmus, welcher zur Färbung des röthlichen Champagners benutzt wird, färbt sich blau und gibt Absorption auf D nach Rechts und Links übergehend, wenn er mit Liq. Amon caust versetzt wird. Ein Wein, der selbst bei starker Verdünnung die Farbe noch schön weinroth erscheinen lässt, geschüttelt rothen Schaum zeigt, aber kein Fuchsinband gibt, sondern ein dunkles Band von b bis D, lässt rothen Rübenfarbstoff vermuthen. Erwiesen wird dieser durch den Zusatz von Nat. carb., welcher eine schmutzig weinrothe Färbung hervorruft und ein mattes Absorptionsband zwischen E und D gibt.

Diese Absorptionserscheinung erweitert sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rothweinfarbstoff zu einer ebenfalls matten Absorption von d bis l nebst der schon erwähnten von E bis D. Diese letzte Probe ist so sicher, dass sie den Farbstoff der rothen Rüben auch dann noch anzeigt, wenn die Rothfärbung von ihm nur zu einem Dritttheil, von echtem Weinstoff aber zu zwei Drittheilen bedingt war. Zusatz von Liq. Amon caust oder Natr. carb. ruft bei Klatschrosenzusatz zum Wein eine graugrünliche Farbe hervor und erzeugt Absorption auf D und Nachbarschaft. Der Bleiacetatniederschlag ist tief grauschwarz, das Filtrat aber ist penseefarbig und gibt Absorption von d — D 3/4 E, wird durch Säuren intensiv weinroth und gibt dann eine dunkle Absorption von b — E 1/2 D.

J. Nakahama[1]) untersucht Schwarzklävner 1883 und 1886, ferner Schwarzklävner Portugieser 1884 und deutschen Burgunder vom Jahre 1884 bis 1886, Traubensäfte, Fromm'schen Heidelbeerwein 1884, sowohl an und für sich, als auch bei einer Zahl von Reagentien. Er bestätigt die von Macagno und Vogel bereits ausgesprochene Thatsache, dass Heidelbeersaft und Weinfarbstoff bei passender Verdünnung das gleiche spectroskopische Bild geben. Seine Beobachtungen über den Heidelbeerwein 1884 und 1886 und Schwarzklävner 1885 und 1883 führen ihn zu obiger Bestätigung. Dagegen kann er die von Uffelmann angegebene Reaction auf Heidelbeerzusatz im Wein, wonach ein solcher an Aether gelben Farbstoff abgibt und sich dieser mit concentrirter H_2SO_4 röthlich färben soll, eine von Uffelmann als höchst werthvolles Merkmal angegebene Reaction, als uncharakteristisch, nicht empfehlen. Während die Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand im Gange waren, erschien, durch eine Reihe absprechender Kritiken[2]) veranlasst, eine neuerliche Veröffentlichung Vogel's[3]), in welcher er dem Identitätsnachweis Andreé's[4]) zwischen Weinfarbstoff und dem Farbstoff der Heidelbeere widerspricht und Unterschiede für deren Erkennung im Spectroskop angibt.

Vorerst macht Vogel darauf aufmerksam, nur mit homöopathischen Quantitäten von Reagentien zu arbeiten, was namentlich für

---

[1]) Archiv für Hygiene 1887. p. 407.

[2]) Jahresbericht des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover 1878/79 und Repert. für analytische Chemie. 1881. p. 295.

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Berlin XXI. p. 1746.

[4]) Archiv für Pharm. (1879) XIII. 90.

die Hauptunterscheidungsreaction mit Ammoniak gilt. Diese wird folgendermassen vorgenommen: Man verdünnt den zu untersuchenden Rothwein bis eine gleichmässige Absorption (durch eine Kurve in der Originalarbeit angedeutet) eintritt, sodann setzt man eine geringe Menge Ammoniak hinzu. Im Spectroskop zeigt sich folgender Unterschied. Frischer Weinfarbstoff gibt damit einen deutlichen Absorptionsstreif, dessen Maximum auf d Linie, während Heidelbeersaft im alkalischen Zustand eine Maximalabsorption auf D gibt.

Noch bestimmter aber offenbart sich der Unterschied zwischen frischem Heidelbeer- und Weinfarbstoff durch die Alaunreaction.

Der Vorgang der Prüfung ist der gleiche, wie oben. Nachdem man passend verdünnt hat, setzt man einen Tropfen Alaunlösung zu. Dadurch zeigt sich zunächst nur eine intensivere Absorption in Grün und grössere Helligkeit in Blau. Neutralisirt man aber die Lösung vorsichtig, indem man einen Glasstab mit ganz verdünntem Ammoniak eintaucht, so zeigt sich bei dem Weinfarbstoff, sobald der Neutralisationspunkt erreicht ist, plötzlich der oben erwähnte Streif mit Maximum auf d unter Grünfärbung.

Ganz anders verhält sich Heidelbeersaft. Hier tritt nach dem Versetzen mit Alaun beim Zusatz einer minimalen Menge Ammoniak zunächst ein schönes Violett auf und ein auffälliger Absorptionsstreif zwischen E und D, den man bei Wein niemals unter gleichen Umständen erhält. Bei weiterem vorsichtigen Zusatz minimaler Mengen Ammoniak wird dann die Flüssigkeit graublau und zeigt dann einen dauernden Streif mit Maximum auf D.

Hiedurch ist nach Vogel die Verschiedenheit der genannten Farbstoffe bewiesen und ein Weg zu der Erkennung des einen im Wein, auch neben reinem Rothweinfarbstoff gegeben.

An diese Angaben über die bereits bestehenden Methoden mögen sich die eigenen Versuche reihen. Das verwendete Material ist aus folgenden vollkommen verlässlichen Quellen bezogen:

Südtiroler Weine, aus der Landesversuchsstation für Tirol, durch die Güte des Herrn Director Mach erhalten.

Franken-Weine, aus dem kgl. bayer. Hofkeller Würzburg.

Pfalz-Weine, Ahrthal-Weine, sowie die französischen und spanischen Weine sind aus zuverlässigen Quellen überlassen worden.

Sämmtlichen Gebern und Interessenten für das Versuchsmaterial sei hiemit der wärmste Dank ausgesprochen.

III. Methoden zur Erkennung einer Verfälschung mittelst vegetabilischer Farbstoffe.

Chemisch analytische Methoden.

Urtheilslos, mehr einer ehrwürdigen Tradition folgend, als den bestehenden Verhältnissen Rechnung tragend, werden unter den für Zwecke der Weinfärbung gebräuchlichen Pflanzensurrogaten stets eine Menge genannt, deren thatsächliche Anwendung nicht gut möglich ist. Das geschieht sowohl, um die Verwerflichkeit des Weinpantschers in das grellste, die eigene chemische Findigkeit in das beste Licht zu setzen; — die ohnehin verwickelte Frage selbst wird aber hiedurch keineswegs gefördert.

So werden noch immer, wie in jenem vor 130 Jahren erschienenen Büchlein, die Farbhölzer als Weinfärbemittel angeführt, obwohl schon Stein nachgewiesen hat, dass diese blos bei gleichzeitiger Gegenwart beträchtlicher Mengen Thonerde eine dem Wein ähnliche Farbe geben; desgleichen werden Orseille, Persio, Carmin, selbst Cochenille und der Saft von Beta vulgaris für diese Zwecke namhaft gemacht, obwohl wiederum mehrfach erwiesen ist, dass sich ein so gefärbter Wein in Kürze trüben müsste, und in einer ganz ernsthaften Arbeit findet Lackmus angebliche Verwendung bei der Bereitung des röthlichen Champagners.

Bei weitem wichtiger und einer grossen Anwendung, wegen ihrer thatsächlichen „Weinfärbe“ fähig, sind die Säfte der Heidelbeere, der saueren Kirsche (seltener), der Hollunder- und Kermesbeere und der Blüthendecoct von Malve und Klatschrose. Hat doch eine fränkische Firma in nicht ganz fünf Jahren die erkleckliche Zahl von 4,968 Liter Heidelbeersaft, 527 Liter Hollunderbeersaft und 209 Liter Kirschsaft verbraucht und aus diesen Ingredienzen in- und ausländische Weine, namentlich „Specialitäten von Ungarweinen seltener Güte“ verfertigt!

Durch gütige Vermittlung des Herrn Geheimrathes Dr. Sell [1]) in Berlin gelangte ich in den Besitz eines aus Kermesbeeren bestehenden Productes einer italienischen Fabrik, der Aufschrift: „Polvere enologica per la colorozine dei vini“, und auf anderem Wege

[1]) Veröffentl. des kais. Gesundheitsamtes 1886. p. 572.

zu einem mehrblätterigen Preiscourant eines „Laboratoire général d'oenologie", welches nebst anderem auch Färbemittel mit der beruhigenden Bemerkung „garanté sans fuchsine" erzeugt.

Diese obengenannten Pflanzenfarben bilden erwiesenermassen das eigentliche Material für die Farbfälschung, hauptsächlich ist es der Heidelbeersaft, der sich um so eher zum Weinfärben verwenden lässt, als er unbeschadet seiner Farbe auch vor der Gährung zugesetzt werden kann.

Malve und Klatschrose sind, nach eigenen Versuchen, nur geeignet, den fertigen Wein zu färben, namentlich wird erstere durch den Gährungsprocess sehr verändert, sie ändert ihren blauvioletten Ton in einen schmutzig braunen, während Klatschrosen grössere Widerstandsfähigkeit zeigen.

Durch den Gährungsvorgang vollständig niedergeschlagen wird dagegen der Farbstoff von Phytolacca decandra, die filtrirte Flüssigkeit erscheint fast farblos, die Hefezellen vollständig ungefärbt, auch dieser Farbstoff kann nur dem fertigen Weine zugesetzt werden.

Man hat auf verschiedene Weise die Erkennung eines Farbzusatzes zu führen versucht und zwar:

1. Durch die Unterschiede in dem Verhalten von reinem Wein gegen gewisse Reagentien und dem Verhalten von Farbsurrogaten gegen dieselben Reagentien.
2. Durch die dem reinen Weine nicht eigenthümlichen, den Beerenfrüchten eigenthümlichen analytisch nachweisbaren Bestandtheile.
3. Durch die verschiedenen Absorptionsspectra.

Mit den sub 1 genannten Methoden hat sich Gautier und Stierlein, neuerdings wiederum Uffelmann befasst und diese letztgenannte Arbeit, die sich im Archiv für Hygiene 1883 findet, war es, mit der ich mich zumeist beschäftigte.

In genannter Arbeit gibt Uffelmann vorerst eine Reihe gewisser Merkmale an, die wohl für den Bordeaux, mit welchem sie gemacht wurden, Geltung haben mögen, aber keineswegs eine allgemeine Geltung beanspruchen dürfen.

In den beigegebenen Tabellen ist das Verhalten einiger Weine, die sich exceptionell verhielten, zusammengestellt; — hieraus ergibt sich, wie engbegrenzt die Giltigkeit der Uffelmann'schen Reaction für reinen Rothwein ist.

So findet die Reaction mit Glycerin und Alkohol nur für die schwach gefärbten deutschen und älteren französischen Weine Gültigkeit, während die dunklen spanischen und tiroler Weine keinen schwach erkennbaren Schimmer, wie dies Uffelmann für seinen Wein angibt, sondern eine deutlich violette Flüssigkeit ergeben, die beim Ansäuern sich sehr intensiv roth färbt.

Die älteren südtiroler Weine verhalten sich gegenüber Amylalkohol wesentlich anders als die jüngeren; dasselbe Verhalten zeigten auch die spanischen Weine. Während letztere weder vor noch nach Zusatz von Säure an Amylalkohol Farbstoff abgeben, geht von jüngeren angesäuerten Weinen eine beträchtliche Farbstoffmenge in die amylalkoholische Lösung über.

In der Mitte zwischen diesen Weinen stehen hinsichlich ihres Verhaltens gegen Amylalhol einige der farbstoffreichen älteren Tiroler Weine, wie Teroldego 1885, der angesäuert etwas Farbstoff an den Amylalkohol abgibt.

Es ist daher ganz unstatthaft, aus einer Färbung des Amylalkoholes sofort auf einen fremden Farbstoff zu schliessen, ebenso wie es ganz falsch ist, anzunehmen, es müsse unbedingt Farbstoff in den Amylalkohol übergehen, sonst sei der Wein nicht echt.

Uffelmann thut dies an einer Stelle, bei Angabe der Reactionen eines mit Malven gefärbten Rothweines, und schliesst auf ihre oder die Anwesenheit von Klatschrosen oder rothen Rüben, weil kein Farbstoff in die amylalkoholische Lösung überging.

Dieses verschiedene Verhalten der Weine gegen Amylalkohol ist durch ihr Alter bedingt, während junge Weine mehr des in Amylalkohol löslichen Bestandtheiles des Weinfarbstoffes enthalten, enthalten ältere Weine weniger dieses alkohollöslichen Bestandtheiles und er kann mit der Zeit vollständig verschwinden und dann durch Salzsäure nicht mehr regenerirbar sein.

Dies steht vollständig mit den Erdmann'schen[1]) Beobachtungen und, wie wir später sehen werden, auch mit dem spectroskopischen Verhalten in bestem Einklang.

Wesentlich verschieden ist das Verhalten genannter Weine gegenüber Tannin und Gelatine. Dieses ursprünglich von Faure verwendete Reagens wendet Uffelmann neuerdings auf seinen Wein an. Während der von Uffelmann untersuchte Bordeaux

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin. 11. p. 1870.

durch das genannte Reagens vollständig niedergeschlagen wurde und die überstehende Flüssigkeit nach dem Absetzen ganz matt rosafarben erschien, gelingt es bei den dunklen Weinen nicht, den Farbstoff auf diese Weise niederzuschlagen, selbst wenn man doppelte Mengen des Reagenzes verwendet. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist noch immer deutlich roth gefärbt; eine Ausnahme von diesem Verhalten macht blos der unseren leichten deutschen Weinen ganz ähnliche Rametzer Burgunder, auf welchen die von Uffelmann angegebenen Reactionen für einen Rothwein vollständig stimmen.

Ebenso unzuverlässig wie uncharakteristisch ist das Verhalten gegenüber Kupfersulfat. Auch dieses Reagens wandten seinerzeit Böttger und vor ihm Dietrich an. Nach dem Ersteren soll eine neunfach verdünnte Weinprobe mit $^1/_3$ seines Volumens concentrirter $CuSO_4$lösung versetzt sich entfärben, nach Uffelmann eine graublaue Färbung annehmen. Die Böttger'sche Angabe wurde nie, die Uffelmann'sche blos bei den farbstoffarmen Pfalzweinen bestätigt gefunden; die dunklen Nero, Negrara und Andere gaben tief violette, beim Kochen grüne Färbungen, ähnlich wie die reinen ebenfalls dunklen Säfte von Heidelbeere und Kirsche. Ebenso grundverschieden verhalten sich die Weine gegenüber Bleiacetat. Mit diesem Reagens gelingt es vollständig den Weinfarbstoff zu fällen, aber während die Niederschläge bei dem Bordeaux Uffelmann's grau gefärbt sind, sind sie, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei den Tiroler Weinen blau bis blaugrün, bei den spanischen Weinen blattgrün.

Reiner Bordeaux und wiederum unsere deutschen farbarmen Weine geben mit Bleiacetat — es ist gerathen hier immer basisches zu verwenden — die charakteristische schiefergraue Färbung, die dunklen Weine geben mit dieser Reagens dagegen Färbungen, die von denen der reinen Farbsäfte — mit einer einzigen Ausnahme — nicht sehr wesentlich differiren.

Reiner Heidelbeersaft fällt mit grünblauer, Kirschsaft mit prächtig blauer, Malvenfarbstoff mit grüner, Phytolacca dagegen mit hochroth-violetter äusserst charakteristischer Farbe nieder.

Für die erstgenannten drei Farbsäfte hat der Bleiniederschlag nur eine untergeordnete Bedeutung, er kann, und auch dies mit sehr grosser Vorsicht, nur für den Nachweis einer Verfärbung dienen, wenn solche an Weisswein vorgenommen wurde. Für den Farbstoff der Phytolacca bildet er ein sehr werthvolles Erkennungsmittel, selbst dann brauchbar, wenn neben dem Farbsurrogat viel reiner Roth-

weinfarbstoff zugegen ist. In welchem Grade die Filtrate der Bleiacetat-Niederschläge für den Nachweis von Theerfarbstoffen Bedeutung haben, wird im nächsten Abschnitt erläutert, hier sei blos die Thatsache festgestellt, dass sie nur für eine Erkennung von Kermesfarbstoff, keinesfalls aber für andere der bis jetzt betrachteten Pflanzenfarben bei gleichzeitiger Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff dienen können.

Uffelmann glaubt das Vorhandensein von Heidelbeersaft im Weine nachweisen zu können, wenn der angesäuerte Wein mit Aether geschüttelt diesen gelblich färbt und dann der Aether an eine 5 % Schwefelsäure rosarothe Farbe abgibt. Diese Reaction gelangte sowohl mit reinem Heidelbeersaft als auch mit einer Reihe garantirt reiner Weine zur Ausführung; es zeigte sich hiebei die Thatsache, dass nicht nur Heidelbeersaft, sondern auch Weine diese Reaction zeigen. So resultirte aus Teroldego 1887, 1886, 1885 und 1884 ein ätherisches Extract, welches mit conc. Schwefelsäure gelb bis gelbbraun gefärbt war und bei Zusatz einiger Tropfen Wasser rosaroth wurde. Es hat sehr den Anschein, als ob diese Reaction mehr mit den Aether löslichen Extractstoffen, als mit dem Farbstoffe zu thun hätte. Sie ist übrigens für eine sichere Erkennung ebensowenig geeignet, wie die Verschiedenheit der Färbungen, welche die amylalkoholische Schicht gegenüber Ammoniak, Ammoniakwasser, Kalkwasser zeigt, und welche nach Uffelmann für die einzelnen Farbstoffe ebenfalls charakteristisch sein soll. So wird, wie aus den am Schlusse mitgetheilten Uebersichtstabellen I, II und III ersichtlich, die amylalkoholische Schicht des reinen Teroldego blaugrün, nach längerem Stehen blattgrün; dasselbe gilt für Nero 1887 und Negrara 1887; wiederum macht Rametzer Burgunder von diesem Verhalten eine Ausnahme.

Auf Seite 478 der Arbeit von Uffelmann[1]) heisst es: „Es erweckt den Verdacht auf Anwesenheit von Malvenfarbstoff, wenn ein mit Wasser verdünnter Rothwein mit HCl rosaroth bis Johannisbeerroth wird und doch an Amylalkohol keinen Farbstoff abgibt; in solchem Falle besteht nur noch die Möglichkeit, dass der Farbstoff rother Rüben oder derjenige der Klatschrosen benutzt wurde."

Der Verfasser geht hiebei von der vollkommen erwiesenen Thatsache aus, Malvenfarbstoff sei in Amylalkohol unlöslich und

[1]) Archiv für Hygiene 1883.

jeder Wein gebe an Amylalkohol Farbstoff ab. Letzteres trifft, wie bereits erwähnt wurde, nur dann zu, wenn der Wein kein zu alter war.

Ueber das Grenzalter selbst lässt sich begreiflicher Weise keine genaue Angabe machen, dieses steht mit dem Typus des Weines im engsten Zusammenhange.

Die anderen von Uffelmann vorgeschlagenen Reactionen mit Aetzbarytlösung, Schwefelammon, Alaun, sowie die grössere Widerstandsfähigkeit der Farbzusätze gegenüber HNO_3, welche reinen Wein rasch zerstören soll, während Heidelbeersaft länger der oxidirenden Wirkung widersteht, sowie alle Reactionen, die sich auf Farbenänderungen beziehen, welche gewisse Reagentien hervorrufen, und auf welche die Gautier'schen, Stierlein'schen und Uffelmann'schen Arbeiten basiren, seien hier mit den Worten eines erfahrenen Sachverständigen, „Nessler", kritisirt:

„Sowohl die Farbenänderungen bei Zusatz einer Menge von Reagentien zum Weine, als auch die raschere oder langsamere Oxydation des Farbstoffes durch conc. Salpetersäure wird nicht durch die Verschiedenheit des Farbstoffes, sondern durch das Vorhandensein von mehr oder weniger Extractivstoffen aus Kämmen, Kernen und trockenen Beeren, sowie durch mehr oder weniger zersetzten Farbstoff, nicht aber durch die Verschiedenheit des ursprünglichen Farbstoffes bedingt."

Von diesem Standpunkte ist auch eine Reaction zu beurtheilen, die einigen Schein für ihre Sicherheit hat, bei gründlicher Untersuchung sich aber ebensowenig als verlässlich erweist — die Herz'sche [1]) Brechweinsteinreaction.

Wenn man die grossen Farbencontraste beobachtet, die sich zwischen unseren deutschen Weinen bei Zusatz einer, nach den Vorschriften ihres Verfassers bereiteten, Brechweinsteinlösung und einer eben so behandelten Heidelbeersaftlösung geltend machen, ist man für den ersten Augenblick geneigt, dieser Methode Vertrauen entgegen zu bringen.

Daher kommt es wohl auch, dass Nakama, der, wie aus seiner Veröffentlichung ersichtlich, mit demselben Material arbeitete wie Herz, dieses Verfahren als sicher und bis zu einem gewissen Grade

---

[1]) Chem. Ztg. 1886. p. 968.

als zutreffend hinstellt; er ist allerdings so vorsichtig anzugeben, diese Reaction werde nur so lange brauchbar bleiben, bis sich ein Naturwein finde, der die gleiche Reaction zeige.

Dieser oder besser gesagt diese Naturweine haben sich auch thatsächlich gefunden. Sämmtliche mir zu Gebote gestandenen Tiroler Weine, auch hier wiederum den Rametzer Burgunder ausgeschlossen, geben gleiche Reactionen wie Heidelbeersaft.

Die hierüber angestellten Parallelversuche, dermassen vorgenommen, dass gleiche Mengen verdünnten Rothweines einmal mit einem reinen Wein, das andere Mal mit Heidelbeersaft versetzt wurden, ergaben folgendes Resultat:

Die Herz'sche Brechweinsteinprobe ist für die Tiroler Weine

unbrauchbar: Teroldego,
Marzemino,
Tischwein,
Negrara,
Nero,
Aragon,
Huesca,
Rioja,
Ordinario;

zweifelhaft: Roth Special,
Roth Tischwein,
Bordeaux 1887,
Burgunder 1887;

im Sinne ihres Verfassers: Kallstädter,
Gräfenhauser,
Rametzer Burgunder,
Schalksberger,
Leisten,
Hörsteiner.

Hieraus ist ersichtlich, wie leicht auf Grund dieser Angabe selbst reine Weine verdächtigt werden können, anderseits wie leicht ein Heidelbeerzusatz unbemerkt bleiben kann.

Als gute Orientirungsprobe, keineswegs als eine Reaction im chemischen Sinne, ist das eigenthümliche Verhalten der Farbsäfte gegen Alkalien zu benutzen, wenn es sich um Verfärbung von Weisswein handelt.

Während Heidelbeerwein bei Zusatz einer Messerspitze voll Aetzkalk eine tiefblaue lang anhaltende und erst nach geraumer Zeit eintretende Farbe zeigt, schlägt Malvenwein sofort in grün um. Das Ende aller Vorgänge ist stets das gleiche; ihr rasches oder weniger rasches Aendern der Farbe ist ein Fingerzeig für die Anwesenheit eines Farbsurrogates.

All' diesen, eine Verschiedenheit von Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff voraussetzenden, Ansichten gegenüber steht die Meinung Andre's, der Wein- und Heidelbeerfarbstoff für identisch hält, wiewohl Vogel auf Grund des spectroskopischen Verhaltens dies bestreitet.

Gautier hat in einem Citronensäuregehalt der Heidelbeere, Medicus in einem Mangangehalt derselben eine Verschiedenheit der beiden Farbstoffe anzunehmen geglaubt und beide Forscher haben den Vorschlag gemacht, die Anwesenheit von Citronensäure und Mangan zu einem Beleg für die Verfälschung zu erheben.

Auf die Anwesenheit von Citronensäure im Wein eine sichere Methode zu gründen, geht so lange nicht gut an, so lange nicht Methoden quantitativer Genauigkeit existiren.

Sicherer als Citronensäure kann Mangan im Wein bestimmt werden, für welches eine Reihe vortrefflicher Methoden existiren.

Die Angaben über den Mangan im Weine sind äusserst spärliche, so fand Neubauer[1]) als Maximalwerthe in Weinaschen 0,387 % Mn_3O_4. Crasso[2]) in:

Meissener Trauben . . .	2,72 %	Mn_3O_4
Clevner unreif	0,82 %	„
„ reif	0,75 %	„

Ostermeier[3]) gibt den Gehalt an Mangan zu $^1/_{35}$—$^1/_{40}$ des Phosphorsäuregehaltes an; weiters gibt Maumené[4]) eine Analysenreihe von Weinen verschiedener Länder, deren Mangangehalt ein sehr schwankender ist.

Hiemit ist unsere Kenntniss über diese Frage erschöpft.

---

[1]) Repert. fur anal. Chemie 1885. p. 60.
[2]) ibid.
[3]) Repert. für anal. Chemie 1883. p. 123.
[4]) Comptes rendus 1884. Tome 98. pages 845 et 1056.

Es erschien nothwendig, auch in dieser Richtung Versuche anzustellen und die zu Gebote stehenden Weine auf ihren Gehalt an Mangan zu prüfen.

Die beigegebene Tabelle IV enthält die gewonnenen Resultate.

Aus den erhaltenen Zahlen wird ersichtlich, dass auch diese Bestimmung keine zuverlässige ist, wenn man die von Kayser[5]) und Medicus[6]) gegebenen Zahlen für den Mangangehalt der Heidelbeeren vergleicht.

Kaiser . . . . 1,37 % MnO
Medicus . . . 0,0163 % Mn_3O_4.

Der schwankende Mangangehalt ist jedenfalls eine Folge der Beschaffenheit des betreffenden Bodens.

Ein eigenthümliches Verhalten, welches Anfangs zu einem Nachweis der Pflanzenfarben dienlich schien, zeigen diese bei Einwirkung nascirenden Wasserstoff's, der sie vollständig entfärbte und deren entfärbte Lösungen sich beim Stehen an der Luft wieder rasch röthen.

Dieses für Malven und Klatschrosen sehr charakteristische Verhalten hat für Heidelbeersaft nicht mehr volle, für Phytolacca keine Giltigkeit mehr. Während die beiden erstgenannten Farbsäfte durch Zink und Salzsäure vollständig entfärbt werden, sich aber beim Filtriren ausserordentlich schnell wieder färben, werden entfärbte Heidelbeer- und Kirschsäfte schwach gelbroth; Phytolacca und der Farbstoff der rothen Rübe ändern, einmal entfärbt, ihr Aussehen nicht wesentlich.

Aehnlich wie Heidelbeersaft verhalten sich die Bordeaux und Pfalzweine; ähnlich wie Malve die Tiroler Weine, von denen einige nach der Entfärbung ein blaues bis violettes Filtrat lieferten, welches angesäuert sich röthete. Aber auch dieses Verhalten ist, wie ersichtlich, zu einem sicheren Nachweis von Pflanzenfarben eben so wenig geeignet, wie alle bis jetzt genannten Vorschläge, den Bleiniederschlag für Phytolacca ausgenommen.

---

[5]) Kayser. Repert. für analyt. Chemie 1883. p. 183, 291, berechnet als MnO in Heidelbeersaft:

I. 0,005 %, III. 0,006 %,
II. 0,008 %, IV. 0,034 %.

[6]) Medicus. Rep. für anal. Chemie 1884. p. 63, berechnet als Mn_3O_4 in Heidelbeerwein:

I. 0,0163 %, III. 0,0164 %,
II. 0,0443 %, IV. 0,0281 %.

Wie sehr viel Einfluss andere Bestandtheile der Pflanze auf den Farbstoff ausüben, wie leicht Farbenänderungen von Roth bis Blau mit Hilfe geringer Mittel, die der Pflanze überall zu Gebote stehen, ins Werk gesetzt werden, möge nachstehende einer in letzter Zeit erschienenen Studie entnommene Tabelle illustriren.

A. Hansen. Die Farbstoffe der Blüthen und Früchte. Würzburg 1884.

Es gehen über in	Roth	Violett	Blau.
Roth		Durch Eisensalze und kleine Mengen Na_2HPO_4	Durch grössere Mengen Na_2HPO_4
Violett	Durch Säuren HCl, H_2SO_4 organische Säuren		Durch Na_2HPO_4
Blau	Durch Säuren	Durch Spuren von Säuren, z. B. Apfelsäure	

Anderseits zeigt dieselbe auch, welche Bedeutung all' diejenigen Methoden besitzen, die auf Farbenunterschiede gestützt sind und grosse Anforderungen an einen entwickelten Unterscheidungssinn zwischen blaugrün und grünblau, carmoisin und Johannisbeerroth etc. stellen.

IV. Methoden zur Erkennung einer Verfälschung mittelst Theerfarben.

Die Kommission im k. deutschen Gesundheitsamte, welche zur Berathung einheitlicher Methoden für die Weinanalyse zusammengetreten war, hat im Kapitel „Farbstoffe" eine Methode aufgenommen, der die ursprünglich Falieres'sche Methode zu Grunde lag. Dieser Vorschlag war der erste, welcher auf seine Verwendbarkeit näher untersucht wurde. Hiezu wurden je 100 ccm verdünnten Rothweines mit circa 1 1/2 ccm einer 0,2 g Farbstoff in 100 g Wasser enthaltenden Farblösung versetzt und nach der gegebenen Vorschrift behandelt.

Die Wollprobe zeigte sich in folgenden Fällen gefärbt:

a) ohne Ammoniakzusatz
b) mit „ } Fuchsin

a) ohne Ammoniakzusatz
b) mit „ } Saffranin,

a) ohne Ammoniakzusatz
b) mit „ } Chrysoïdin,

während sie bei Verwendung folgender Farbstoffe ungefärbt blieb: Fuchsin S, Ponceau G — GF, R, RR, Roccellin, Coccinin.

Die letztgenannten Farbstoffe, welche mit Ausnahme des Fuchsin S einem Rosanilinderivat zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und meistens als Sulfosäuren Verwendung finden, entziehen sich nach dieser Methode vollständig der Erkennung. Seit ihrem Entstehen (Griess 1878) bildet die Fabrikation dieser Farbstoffe einen der wichtigsten Zweige der Farbindustrie; der ungleich schwierigere Nachweis gegenüber dem vielverschrieenen, vielverfolgten Fuchsin, für welches eine grosse Zahl trefflicher Methoden bestand, bahnte diesen Farbstoffen jedenfalls auch den Weg in die Hände des Weinpantschers.

Mit dem Nachweis dieser Farbstoffe ist heute mehr zu rechnen, als mit dem des Fuchsins, welches in seinem Verwandten Fuchsin S einen Rivalen erhalten hat, der es, wenigstens aus der hier betrachteten Verwendung verdrängte. Dieses Fuchsin S oder Säurerubin ist das Natriumsalz der Rosanilinsulfosäure und durch seine Unlöslichkeit in Aether von dem gewöhnlichen Fuchsin verschieden.

Wendet man bei sonst genauer Einhaltung der Vorschrift als Vehikel Amylalkohol an, so gelingt es leichter sowohl die Azofarben als auch das Säurefuchsin neben reinem Weinfarbstoff zu entdecken. Schüttelt man Wein mit Amylalkohol, so geht gleichzeitig mit dem etwa vorhandenen Theerfarbstoff, namentlich bei jungen und farbstoffreichen Weinen, auch etwas Weinfarbstoff mit in Lösung, welcher die Ausfärbung auf Wolle beeinträchtigen kann.

In diesem Falle ist es gerathen, die amylalkoholische Schicht abzuheben, mit Wasser auszuschütteln, welches vorhandenen Theerfarbstoff aufnimmt und die wässerige Lösung des Farbsurrogates weiter zu prüfen. Einen anderen Theil der amylalkoholischen Ausschüttlung übersättigt man tropfenweise mit Ammoniak und beobachtet die Farbenumschläge, die hiebei eintreten. Schlägt die ursprünglich rothe

Lösung nicht sofort in blau, blaugrün, bei Zusatz grösserer Mengen von Ammoniak in grün um, bleibt sie roth, so hat man es zweifellos mit einem fremden Farbstoff zu thun.

Die ungleichen Löslichkeitsverhältnisse gewisser Farbstoffe machen es nöthig, stets sowohl den reinen Wein, den angesäuerten und den alkalischen mit Amylalkohol auszuschütteln; eine Röthung des Amylalkohols im letztgenannten Falle gibt absolute Gewissheit über die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes.

Herz[1]) und Arata[2]) haben den Vorschlag gemacht, die alkoholischen Filtrat-Ausschüttlungen, oder wie Arata angibt, die Ausschüttlungen dieser mit Wasser in einer Porcellanschaale langsam eindunsten zu lassen und die Rückstände mit concentrirter Schwefelsäure, conc. Salzsäure, conc. Natronlauge zu behandeln und aus den Farbenwandlungen, welche die Rückstände beim Betupfen mit diesen Reagentien erleiden, die Gruppe, der der verwendete Farbstoff angehörte, zu bestimmen. Die Farbenänderung der Rückstände, beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure, erlaubt in manchen Fällen allerdings einen Schluss auf die Constitution und Gruppe der Farbstoffe. So ist für die Tetraazofarbstoffe die Regel aufgestellt worden:

1. Farbstoffe, welche nur in den Benzolkernen Sulfogruppen enthalten, lösen sich in conc. H_2SO_4 mit grüner Farbe.

   Biebricher Scharlach:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ N = N C_6H_3 < \end{matrix} \begin{matrix} SO_3H \\ N = N\ (\alpha) \\ OH\ (\beta) \end{matrix} > C_{10}H_6$$

2. Farbstoffe, welche die Sulfogruppe nur im Naphtol enthalten, werden durch conc. H_2SO_4 roth oder violett.

   Ponceau S:

$$C_6H_5\,N = N\,C_6H_4\,N = N\,C_{10}H_4 < \begin{matrix} OH \\ (SO_3H)_2 \end{matrix}$$

3. Dagegen werden die Farbstoffe beim Zusatz von conc. H_2SO_4 blau, wenn sie sowohl im Benzolkern als auch im Naphtol Sulfogruppen erhalten.

   Croceïn:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ N = N\,C_6H_4\,N = N\,C_{10}H_6 < \end{matrix} \begin{matrix} SO_3H \\ OH. \end{matrix}$$

---

[1]) Repert. für analyt. Chemie. 1886. p. 650.
[2]) ibid. 1887. No. 17.

Eine so weit gehende Präcisirung ist jedoch nicht immer durchführbar und erfordert eine eingehende Kenntniss der Farbenindustrie, welche mit jedem Tage neue Producte fördert, deren Zusammensetzung nicht gleich der Oeffentlichkeit preisgegeben wird, und sie dehnt die Untersuchung, wenn diese zu einem sicheren Schluss führen soll, ungebührlich lange aus. Aber auch von einem anderen Gesichtspunkte betrachtet, geht es nicht gut an, die Gruppe, der der verwendete Farbstoff angehörte, jedesmal genau zu bestimmen. Wenn statt eines Färbemittels ein Gemisch zweier oder mehrerer angewendet wurde, oder wenn die braunen Zersetzungsproducte des reinen Weinfarbstoffes beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure in dem Falle, wo die amylalkoholische Ausschüttlung eingedunstet wurde, vorwiegen, ist es aus naheliegenden Gründen nicht möglich, aus der Farbenänderung einen sicheren Schluss auf die Farbstoffgruppe zu ziehen. Mit der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer Farbstoffe müssen wir aber erwiesener Massen rechnen, denn all' die in Rouen, Bordeaux, Narbonne, Montpellier verkauften Droguen: Colorine, Caramel etc., sind nicht einfache Färbemittel, sondern Gemische mehrerer Farbstoffe, sowohl vegetabilischer als auch künstlicher Natur.

Es gelang leicht, namentlich nach Arata's Angabe, den Amylalkohol auch noch mit Wasser auszuschütteln, die Anwesenheit von Theerfarbstoffen, schwieriger dagegen die Gruppe derselben zu bestimmen.

Eine Trennung des Weinfarbstoffes von beigemengtem Theerfarbstoff gelingt auch vermittelst verschiedener Metalloxyde, welche Wein- und Pflanzenfarben wahrscheinlich in Form eines Lackes niederschlagen, eine Reihe von Theerfarbstoffen nicht aufnehmen und sie im Filtrate erkennen lassen.

Als für diese Zwecke vorgeschlagen sind Bleioxyd, Bleidioxyd, Braunstein, Eisenoxydhydrat und Quecksilberoxd zu nennen, doch ist diese Trennung nicht bei sämmtlichen Theerfarbstoffen erreichbar und nicht für alle Metalloxde gleich scharf.

Nach eigenen Versuchen ist der Cazeneuve'schen Methode[1]) vor den anderen der Vorzug zu geben, da diese selbst für dunkelste Weine und Farbsäfte zutrifft, allen Farbstoff niederschlägt und wenig Theerfarbstoff zurückbehält.

---

[1]) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genussmittel. 1886. p. 80.

Bleioxyd [1]) und Bleidioxyd oder als Gemenge beider Oxyde angewendet, war für dunkle Weine nicht tauglich. Es wurde in 26 Fällen verwendeter reiner Weine kein farbloses Filtrat erhalten, während Quecksilberoxyd stets bei Anwendung reiner Weine ein durchaus klares ungefärbtes Filtrat lieferte. Bei Anwendung dieses Metalloxydes ist auch die gelbe Farbe der Braunsteinfiltrate vermieden, welche bei dunklen Weinen sogar gelbbraun wird und leicht zu Täuschungen Anlass geben kann.

Die Cazeneuve'sche Methode, für Fuchsin S am besten geeignet, eignet sich auch für andere Sulfosäuren, welche ihr Verfasser angibt, denen noch folgende Farbstoffe beizufügen sind: Congoroth, Amarantroth, Orseilleextract J und 2 B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur. Sie gewinnt viel an Sicherheit, wenn man stets zwei Proben neben einander macht, eine durch Schütteln in der Kälte, die andere nach einmaligem Aufkochen, sodann absetzen lässt und durch ein angefeuchtetes drei bis vierfaches Filter filtrirt. Ein trübes, grau gefärbtes Filtrat zeigt, dass man zu wenig geschüttelt aufgekocht oder zu wenig lang absetzen gelassen hat, keineswegs aber ist diese Erscheinung schon als eine Folge einer Verfälschung zu betrachten, ebenso wenig zeigt eine Röthung des Filtrates beim Ansäuern schon eine Fälschung an.

Dagegen ist die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes als erwiesen zu betrachten, wenn das Filtrat vollkommen klar, aber gefärbt roth, rosa rothgelb erscheint.

Dass man mit dem Filtrate die Specialreactionen für Theerfarben, vor Allem das Verhalten gegen Säuren und Alkalien prüfen muss, sowie bei schwach gefärbten Filtraten durch Versuche in grösserem Massstabe sich Sicherheit schaffen kann, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung. Bei genauer Einhaltung der von Cazeneuve gemachten Angaben mit Berücksichtigung dieser kleinen Modification ist diese Methode für die angegebenen Sulfosäuren recht empfehlenswerth.

Kayser[2]) hat die Anregung gegeben, die Trennung der Theerfarben von Wein- und Pflanzenfarben — es ist hier speciell auf die beiden Fuchsine Rücksicht genommen — mittelst Thierkohle vorzunehmen.

---

[1]) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genussmittel. 1886. p. 81.
[2]) Repert. für analyt. Chemie. 1881. 131.

Ihre Anwendung gab zu folgenden Erfahrungen Veranlassung: Die Entfärbung selbst der tiefgefärbtesten Weine und Farbsäfte gelingt am besten, wenn man zu der zu entfärbenden siedendheissen Lösung, nachdem der grösste Theil ihres Alkoholes vertrieben ist, in kleinen Portionen wirksame, grob gepulverte Thierkohle so lange einträgt, bis die Blasen der stark schäumenden Flüssigkeit keine Färbung erkennen lassen und filtrirt.

Aus der bei 80 ° getrockneten Kohle ist man weder durch Alkohol, noch Alkoholäther, noch sonst ein Lösungsmittel, Wein- oder vegetabilischen Farbstoff zu extrahiren im Stande. War jedoch neben diesen Fuchsin oder Fuchsin S gleichzeitig zugegen, so geht beim Kochen ein Theil dieser Farbstoffe in die alkoholische Lösung über und kann darin mit Leichtigkeit als solches erwiesen werden.

Merkwürdigerweise gelingt es nicht Azofarbstoffe — es wurden verschiedene Ponceau's sowie Chrisoïdin angewendet — der Thierkohle zu entziehen; gegen diese Farbstoffe hat Thierkohle eine scheinbar so grosse Attraction wie gegen die vegetabilischen.

Parallelversuche zwischen dieser und der Cazeneuve'schen Methode hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit ergaben für letztere Methode ein günstigeres Resultat. Dabei fällt ihre grössere Anwendbarkeit ebensosehr ins Gewicht, wie ihre rasche Ausführbarkeit. Wenn es sich um eine rasche Orientirung und nicht zu geringe Mengen Theerfarbstoff handelt, so vermag die schon in Kürze berührte Arata'sche Methode ein recht befriedigendes Resultat zu liefern, zumal wenn von einer Gruppenpräcisirung Abstand genommen wird.

Dieser Abschnitt der betreffenden Abhandlung konnte aus schon erörterten Gründen nicht bestätigt werden, es klingt auch stark unglaublich, wenn nach ein paar kaum deutlichen und keinesfalls ausreichenden Farbenreactionen der stricte Beweis geliefert wird, der verwendete Farbstoff sei Ponceau RRR oder Tropäolin OO gewesen!

Selbst die dunkelsten Weine sind nicht im Stande, die Wolle dermassen intensiv zu färben, als es selbst geringe Mengen Theerfarbstoff thun. Schon hieran, sowie an den weiteren von Arata gegebenen Reactionen, dem Behandeln mit conc. Schwefelsäure, dem Ausschütteln mit Amylalkohol und Wasser, der Färbung der Wolle beim Betupfen mit Ammoniak, wird man die Anwesenheit von Theerfarben entnehmen.

Es erscheint auch gerathen, das Waschwasser der Wolle nach einer hinreichenden Concentration durch Uebersättigen mit Ammoniak auf seine Farbenänderung zu prüfen. Rein grüne Färbung der Wolle und des Waschwassers, wenn sie alkalisch gemacht wurden, sind Zeichen reinen Materiales. Trotzdem kann es vorkommen, dass geringe Mengen fremden Farbstoffes übersehen werden, man muss aber stets die Thatsache erwägen, dass mit geringfärbekräftigem Material dem Fälscher nicht gedient ist. Nicht nur mit dem Auge des Analytikers, sondern auch ein wenig vom „kaufmännischen" Standpunkte müssen diese Fragen betrachtet werden.

Die sehr interessante Hefeprobe von Carpenne[1]) wurde neben den Versuchen über die Verwendbarkeit der Arata'schen Methode einer Prüfung unterzogen und hiebei sehr schwankende Resultate erhalten. Mit einer von einer Erlanger renommirten Brauerei bezogenen Hefe, die ganz nach Carpenne's Vorschrift gereinigt wurde, gelang es nicht sichere Anhaltspunkte zu erhalten, ein Theil der Hefezellen war schwach, der bei weitem grössere Theil ganz ungefärbt.

Ein zweiter Versuch wurde mit einer Hefe angestellt, welche längere Zeit unter Würze gestanden hatte; die hier erhaltenen Resultate waren überraschend gute. Aus Fuchsinlösungen absorbirte die Hefe nahezu allen, aus einer Methylviolettlösung und einer ganzen Reihe Ponceaulösungen allen Farbstoff, eine helle, klare Flüssigkeit zurücklassend und sich kenntlich färbend.

Pflanzenfarben, soweit sie für unsere Zwecke in Betracht kommen, färben Hefezellen nicht.

Dem von Curtmann[2]) gebrachten Vorschlag, die Isonitrilreaction zum Nachweis von Theerfarben im Weine zu benützen, wurde durch eine Reihe von Versuchen Rechnung getragen. Derart befriedigende Resultate wie sie Curtmann und sein Schüler Haas erhalten haben, kamen bei eingehender Prüfung dieser Methode nicht zu Tage.

Nach den Angaben Curtmann's gelingt diese Reaction sowohl mit Rosanilinen, als auch mit Azofarbstoffen und wird durch das Bouquet der Weine nicht beeinträchtigt.

---

[1]) Archiv der Pharm. XXV. p. 832.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1887. p. 555.

Für die Abkömmlinge des Triphenylmethans mag die Reaction ohne Weiteres zutreffend sein, da diese primäre Amine enthalten; für diejenigen Azofarbstoffe, welche mit Zuhilfenahme secundärer Amine hergestellt werden, dürfte sie aber nicht ohne Vorsicht aufzunehmen sein, da secundäre Amine bekanntlich die Isonitrilreaction nicht zeigen. Dieselbe zu bestätigen gelang weder in dem einen noch in dem anderen Falle.

Auch nach der Herz'schen[1]) und nach der Methode von Holtermann de Rego[2]) wurde zu arbeiten versucht, aber mit wenig günstigem Erfolg. Es geht bei den meisten dieser Methoden für die Erkennung fremder Farben im Weine nicht immer an, den Fehler zu ermitteln, da vielen jede wissenschaftliche Basis fehlt, sie rein empirisch auf diese Weise „erfunden" werden, dass mit Hilfe einiger Farbstofflösungen Wein gefärbt wird und mit diesem Material so lange Versuche angestellt werden, bis zwei oder drei Beobachtungen übereinstimmen.

Bei dieser Uebereinstimmung selbst spielt schon subjective Anschauung und die leicht erklärliche Sympathie zu seinem eigenen Geistesproduct eine verhängnissvolle Rolle. Auch unter abnormen Verhältnissen die „neuerfundenen" Methoden zu prüfen, wird leider in den meisten Fällen unterlassen.

Nach einer dieser Methoden wurden zwei Weine zu untersuchen versucht, die von befreundeter Seite mit folgendem Material gefärbt wurden.

I. Rothwein: Heidelbeersaft, Klatschrosen, Fuchsin,
II. „ Hollunderbeeren, Ponceau, Fuchsin.

Es gelang blos, die Anwesenheit von Fuchsin zu constatiren.

Auf Grund der gewonnenen Erfahrung muss darauf hingewiesen werden, dass die seinerzeit von der deutschen Reichscommission vorgeschriebene Prüfungsmethode auf Theerfarben als unzulänglich zu bezeichnen ist und ihr lediglich der Name: „Prüfung auf Fuchsin" beigelegt werden sollte.

Thatsächlich eignet sich die Methode blos für diesen Farbstoff und seine gleichconstituirten Verwandten. Dem jetzigen Stand der

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1886. p. 650.
[2]) Dasselbe. p. 505.

Farbindustrie entsprechend, muss eine Reihe von Methoden gleichzeitig angewendet werden. Dass auch diese, bei den täglichen Fortschritten der Wissenschaft bald nicht mehr ausreichen werden und sich nur auf die jetzt gebräuchlichen rothen Farben beziehen können, liegt auf der Hand.

In welcher Weise ein Nachweis von Theerfarbstoffen geführt werden soll, um eine Rücksichtnahme auf alle bis jetzt bekannten und verwendeten künstlichen Farbstoffgruppen zu ermöglichen, soll in einer Schlussbetrachtung ausführlich erörtert werden.

V. Optische Prüfungsmethoden.

A. Für den Nachweis vegetabilischer Farbstoffe.

Die Untersuchungen Sorby's über das Alter portugiesischer Weine, die mit Hilfe des Spectralapparates geführt wurden, haben Letzteren in die Frage der Weinprüfung eingeführt.

Durch diese Untersuchungen angeregt, hat Vogel [1]) Anfangs in einer Reihe loser [2]), später in seinem trefflichen Werke: „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe“ [3]), zusammengestellter Beobachtungen diesem Gegenstande neuerdings Aufmerksamkeit geschenkt und an den Namen Vogel's knüpft sich die Frage der Einführung des Spectralapparates für Zwecke der Weinuntersuchung auf das Engste.

Diese Veröffentlichungen, sowie eine letzthin erschienene Arbeit [4]) desselben Autors, ferner eine gleichfalls für die Einführung des Spectralapparates eintretende Arbeit Uffelmann's: „Spectroskopisch hygienische Studien“ [5]) gaben zu einer ausgedehnten Experimentaluntersuchung Veranlassung, deren Ergebnisse die folgenden sind:

Für diese spectroskopischen Untersuchungen wurde ein Kirchhoff'scher Spectralapparat mit Millimeterscala, als Lichtquelle eine Gaslampe benutzt. Um rasche und unter gleichen Bedingungen geführte Beobachtungen zu ermöglichen, ist dem Spectralapparat ein sehr sinnreicher Schlittenapparat beigegeben, wie er zu diesen Zwecken

---

[1]) Vogel: Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen 1877.
[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 1875. p. 1246.
[3]) Ebenda. 1876. p. 1907.
[4]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 1888.
[5]) Archiv für Hygiene 1883.

im physikalischen Institute der Universität Erlangen Verwendung findet und dessen Stellung zum Apparat aus der beigegebenen Zeichnung (Tafel XVIII) ersichtlich ist.

In der Führung *F* lässt sich ein Schlitten verschieben, auf den die Absorptionströge *t* gestellt wurden. Durch Leisten *L*, welche gleichzeitig mit ihnen in eine Furche gestellt wurden, wurden sie in dieser festgeklemmt. Ein verticales mit sechs kreisrunden Oeffnungen versehenes geschwärztes Messingblech *M* liess nur die Strahlen auf den Spalt des Spectroskopes fallen, welche die absorbirenden Körper passirt hatten, fing aber diejenigen Strahlen ab, welche nur durch die Glastheile des Troges gegangen waren. Den Schlitten konnte man mittelst der Kurbel *K* vor dem Spalt vorbeiziehen; eine kräftige Einschnappfeder hielt ihn unter hörbarem Geräusch fest, sobald der Mittelpunkt eines Troges sich gerade vor dem Spalt befand. Die Breite der oben erwähnten Furche war so gewählt, dass drei Tröge hintereinander aufgestellt werden konnten, dass man also dieselbe Lösung in der einfachen, doppelten und dreifachen Schicht untersuchen konnte. Die Absorptionströge bestanden aus einer Glasplatte, in deren Mitte ein kreisrundes Loch gebohrt war, von dem aus nach der einen Trogkante ein Schlitz gegen den Rand ging. Auf diese Glasplatte wurden zu beiden Seiten andere Glasplatten vermittelst Hausenblase gekittet. Dadurch, dass alle durchbohrten Glasplatten aus derselben Spiegelglasplatte von 4 mm Dicke hergestellt waren, hatten alle absorbirenden Schichten dieselbe Dicke. Um sowohl Minimal- als auch Maximalabsorption beobachten zu können, wurde jeder Wein im ursprünglichen und verdünnten Zustande, beidesmal sowohl angesäuert als auch schwach alkalisch gemacht, untersucht.

Eine, für den Vergleich der gewonnenen Resultate, nothwendige jedesmalige Intensitätsbestimmung geschah auf colorimetrischem Wege mit Hilfe des Wolff'schen Colorimeters [1]).

Für die nothwendigen Intensitätsbestimmungen der Weine sind bereits mehrfach Vorschläge gemacht worden.

So will Robinet [2]) den Sailleron'schen Weinfarbmesser angewendet wissen; Studner jun. [3]) durch Citirung in Rade's

---

[1]) Dingler polyt. Journal 236, 1880 und Chem. Ztg. 1880. p. 47.

[2]) Oenolog. Jahresbericht 1879. p. 156.

[3]) Zeitschrift für anal. Chemie 1881. p. 459.

internationaler Farbentafel die Farbenintensität bestimmen; Mach[1]) zum Vergleiche eine Lösung von 0,1 g chemisch reinen salzsaueren Rosanilins in 1 Liter Wasser; Weigert[2]) eine Mischung von Kupfersulfat, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat benützen.

Die Anschaffung der beiden erstgenannten Apparate zu umgehen, die Darstellung complicirter oder constanter Lösungen zu vermeiden, wurde als Vergleichsflüssigkeit die jeden Augenblick beschaffbare stets gleichbleibende 30 % Cobaltnitratlösung benützt, mit welcher wie folgt verfahren wurde:

In den graduirten (100 ccm) Cylinder No. 1 des Wolff'schen Colorimeters wurden 50 ccm Wein gethan, oder wenn dunkle Weine vorlagen, blos 20—30 ccm, in den Cylinder No. 2 die Vergleichsflüssigkeit, von welcher tropfenweise durch den am Apparat befindlichen Hahn so lange Flüssigkeit abgelassen wurde, bis das Gesichtsfeld gleich gefärbt erschien. Die abgelesenen Cubikcentimeter ergaben ein Vergleichsmaass der Weinintensitäten.

Das Einstellen auf gleiche Intensität aller Weine wurde dermassen bewerkstelligt, dass umgekehrt 50 ccm Kobaltnitratlösung im Cylinder 2 mit einem reinen Weine in Cylinder 1 auf dieselbe Weise verglichen wurden, wie oben angedeutet, was wiederum durch Abtropfen des Weines aus 1 ermöglicht wurde. Sobald die Gesichtsfelder gleich gefärbt erschienen, wurde der Wein mit destillirtem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.

Die so erhaltene Verdünnung wurde als solche ferner angesäuert und schwach alkalisch geprüft. Auf diese Weise ist eine einheitliche Verdünnung und eine Angabe der Schichtendicke geschaffen.

Um jede störende Beeinträchtigung des blendenden Lichtes zu beseitigen, wurden die Absorptionsgrenzen stets so festgestellt, dass vom blauen Ende gegen das rothe vorgegangen wurde.

Die in den Tabellen befindlichen Zahlen bedeuten den Beginn und das Ende der Absorption; in manchen Fällen dies genau anzugeben war nicht möglich, da die Absorption sehr langsam an- und abstieg, in diesem Falle ist der Scalentheil höchster Absorption angegeben.

---

[1]) Mach. Gährung und Technologie des Weines. Wien 1884.
[2]) ibid.

Es bedarf zwar nicht des Spectralapparates, um zu constatiren, dass Rothwein beim längeren Lagern abblasst, seine ursprünglich blauviolette Farbe allmählig verliert und eine rothbraune Farbe annimmt. Der Grund dieses Vorganges ist nach Sorby nicht eine Zersetzung, sondern eine Molecularumlagerung im Wein.

Während junger Rothwein eine mehr oder minder starke Absorption in Gelb und Grün zeigt, ist diese bei älteren Weinen unter den gleichen Verhältnissen von der D Linie (Scalentheil 50) beginnend gleichmässig im ganzen Spectrum.

Diese unterschiedliche Absorption ist durch den nur in jungen Weinen vorhandenen Farbstoff hervorgerufen und sie tritt selbstredend nicht mehr auf, sobald der Farbstoff verschwindet. Dieser ist es auch, der beim Schütteln sich in Amylalkohol löst, beim Uebersättigen seiner Lösung mit Ammoniak blau bis blaugrün wird und auf den schon Erdmann hingewiesen hat. Der zweite, das Spectrum gleichmässig verdunkelnde Theil des Weinfarbstoffes, ist unlöslich in Amylalkohol. Aus einem jungen Weine wird durch Salzsäure der amylalkoholische lösliche Theil noch stärker zur Entwicklung gebracht, er ist bis zu einem gewissen Grade in dem älteren Weine noch regenerirbar, bis er endlich ganz verschwindet. So lange er noch regenerirbar ist, so lange zeigt sich im Spectrum des angesäuerten Weines ein Band in Gelb und Grün; ist dies nicht mehr der Fall, so ist auch die Absorption des angesäuerten Weines eine gleichmässige.

So ist im Kallstädter 1887 in der einfachen 4 mm dicken Schichte des unangesäuerten Weines die Absorption zwar eine gleich mässige, angesäuert ändert sich schon dem freien Auge leicht bemerkbar die Farbe und es wird eine Verdunklung zwischen 60 und 85 sichtbar.

Bei dem um ein Jahr älteren Weine ist diese Beobachtung nicht mehr möglich.

Aehnliche Erscheinungen sind bei Gräfenhauser Auslese 1887 und 1885 zu beobachten.

Der Erstere zeigt in einfacher Schichte eine Verdunklung zwischen 60 und 80, die angesäuert, in derselben Schichtendicke betrachtet, zu einem breiten Band zwischen 50 und 90 anwächst.

Derselbe Wein vom Jahre 1885 zeigt diese Erscheinung nicht mehr, in allen Schichtendicken betrachtet zeigt sich hier eine gleichmässige Absorption sowohl des reinen wie des angesäuerten Weines

Die genau gleichen Verhältnisse zeigt Königsbacher 1887 und und 1884 und sie sind auch bei den dunklen Weinen, z. B. Teroldego 1887—1884, sichtbar, wenn auch der Rückgang ungleich langsamer vor sich geht als bei unsern lichten deutschen Weinen.

Während eine 4 mm dicke Schichte von Teroldego 1887 das Spectrum bis auf Roth verdunkelt, zeigt sich in der gleichen Schichtendicke des 1884er ein matt angedeutetes Band zwischen 55 und 75; im 1887er ist folglich dieser amylalkoholische Farbstofftheil in grösseren Mengen vorhanden als im 1884er.

Zu dem gleichen Schlusse führt uns die Beobachtung des angesäuerten Weines.

Die einfache Schicht 1887er angesäuert gibt, vom Scalentheil 47 angefangen, vollkommene Verdunklung des ganzen Spectrum, dieselbe Schichtendicke des angesäuerten 1884er ein intensives Band zwischen 52 und 77.

Genau so verhält es sich mit dem alkalischen Weine.

Während Gräfenhauser 1887 ein Band mit Mitte 45 in der einfachen, ein solches zwischen 35 und 60 in der doppelten Schicht zeigt, zeigt derselbe Wein vom Jahre 1884 unter den genau gleichen Verhältnissen keine charakteristische Absorption mehr. Königsbacher 1887 und 1884 zeigt genau dieselben Verhältnisse, in einfacher Schichte gibt der 1887er ein Band zwischen 38—55 der 1884er und 1883er keine charakteristische Absorption mehr.

Marzemino 1887 rein einfache Schicht 53—80,
„ 1886 „ „ „ 50—77,
„ 1885 „ „ „ gleichmässige Absorption.
„ 1887 sauer einfache Schicht 50 an ausgelöscht,
„ 1886 „ „ „ starkes Band 50—92,
„ 1885 „ „ „ „ „ 50—80.
„ 1887 alkalisch einfache Schicht Band 32—62,
„ 1886 „ „ „ „ 35—60,
„ 1885 „ „ „ „ 37—53.

Auch bei diesen Weinen ist der Rückgang der Farbe mit dem Alter bemerklich, ebenso wie die stetige Abnahme in der Breite der Bänder im angesäuerten Wein und im alkalischen für ein allmähliches Verschwinden des blauvioletten Farbstoffes beweisend erscheint.

Dieses verschiedene durch das Alter und den grösseren oder kleineren Farbstoffgehalt bedingte Verhalten der Weine, sowie die

fernere Thatsache, dass die in Betracht kommenden Pflanzenfarben an denselben Orten im Spectrum ihre charakteristischen Absorptionsstreifen oder -Bänder besitzen, wenngleich ihre Absorptionsmaxima auf verschiedene, aber einander sehr naheliegende Punkte fallen, erschwert dem Spectralapparate die Anwendung in der Weinfälschungsfrage.

Die Vogel'sche Beweisführung „für" die Einführung des Spectroskopes und speciell für einen Unterschied zwischen Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff baut sich auf folgenden Beobachtungen auf:

„Frischer Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff sind zwar ähnlich, aber nicht identisch."

Die Richtigkeit dieser Behauptung — Bezug habend auf Andrée's Identitätsnachweis der beiden Farbstoffe — ist durch das verschiedene Verhalten der beiden Farbstoffe im Spectrum, sobald sie schwach ammonikalisch gemacht wurden, erwiesen und zwar dadurch, dass bei vorsichtiger Neutralisation und einer gewissen Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum d (Scalentheil 40), bei Heidelbeer ein solcher auf D (Scalentheil 50), erzeugt wird; d ist die mit a, Angström, identisch $A = 628$ bezeichnete Linie zwischen C und D.

Es ist allerdings ganz richtig, dass die Absorptionsspectra der beiden Farbstoffe, sobald sie alkalisch gemacht sind, einen gewissen Unterschied zeigen, wenn man gewisse Vorbedingungen erfüllt, wie dies Fig. 3 und 9 (Tafel XVII) beweisen. Dieser Unterschied ist aber ein zu geringer, um sich auch in Gemischen von Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff zu zeigen, und er wird auch dann undeutlich, wenn junger Rothwein vorlag.

In seinem schon genannten Werke bemerkt Vogel hinsichtlich der Unterscheidung der Pflanzenfarben und des reinen Weinfarbstoffes auf Seite 292 Folgendes:

„Heidelbeersaft und Kirschsaft verhalten sich dem Wein ziemlich ähnlich; sie geben, »passend« verdünnt, fast dasselbe Spectrum", und auf der folgenden Seite, nachdem die Ammoniakreaction gemacht wurde: „Im Spectroskop offenbart sich aber sofort ein Unterschied, indem die hier genannten Säfte mit Ammoniak einen Absorptionsschatten auf der D Linie geben, der nach beiden Seiten hin verläuft, während nicht zu junger Rothwein nur eine »sehr schwache« Absorption in der Mitte zwischen D und C zeigt."

Junge Rothweine geben jedoch zuweilen einen Absorptionsstreifen mit NH_3, der sich wenigstens theilweise von C über D hinaus ausdehnt."

Es ist hier, wie auch in Vogel's letzter Veröffentlichung keine Angabe über die verwendete Schichtendicke gemacht, ebenso wie die Verdünnung nicht genau festgesetzt ist. Für diese ist der sehr dehnbare Begriff „passend verdünnt" angegeben.

Welch' grosse Fehler durch diese nicht präcise Darstellung der einzuhaltenden Bedingungen unvermeidlich eintreten müssen, lehrt ein Blick in die Tabellen.

In seiner letzten Arbeit wird der genannte Autor über die Verdünnung, von der doch die Ammoniakreaction so wesentlich abhängig ist, auch nur einigermassen bestimmter.

Hier sagt Vogel, man müsse den Wein so weit verdünnen, bis er eine gleichmässige Absorption, welche durch eine Curve graphisch wiedergegeben ist, zeige.

Auch dieser Angabe fehlt die zu verwendende Schichtendicke.

Vortheilhafter wäre es gewesen, die Intensität des zu untersuchenden Weines im Vergleiche mit einer constanten, leicht herstellbaren Vergleichsflüssigkeit, wie die vorgeschlagene Cobaltnitratlösung nebst einer bestimmten Schichtendicke anzugeben.

Doch noch ein weiterer Umstand spricht gegen Vogel's Ansicht, nämlich das Verhalten junger Weine.

Dieses mögen die Figuren 3, 12 (Tafel XV) und 3, 9 (Tafel XVI) beweisen.

In diesen Fällen ist es nun nicht gut möglich zu bestimmen, ob die höchste Absorption auf D oder d liegt, ob sie mehr gegen D oder d hinneigt, zumal die Entfernung dieser beiden Linien keine grosse ist.

Eine derartige Absorption zeigten die alkalischen Weine:

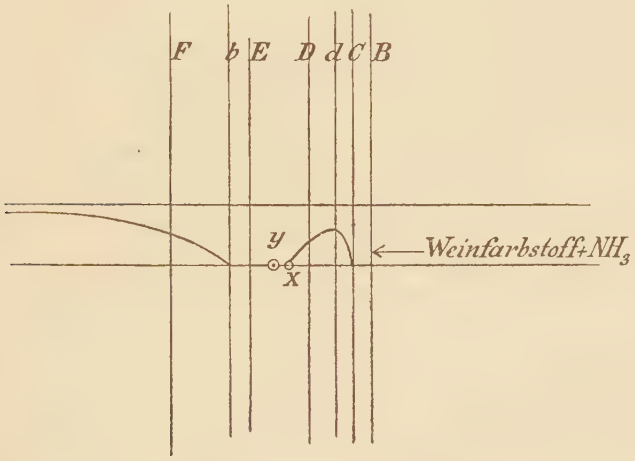
Marzemino	1886	einfache Schicht	35—60,
		verdünnte „	35—55,
derselbe	1887	einfache Schicht	32—62,
		verdünnte „	38—53,
Negrara	1887	einfache Schicht	35—60,
		verdünnte „	38—52,
Aragon		einfache Schicht	35—55,
Huesca		„ „	30—60.

Diese Weine zeigen in verdünntem Zustande eine gleichmässige Absorption, genau so wie Vogel sie vorschreibt, ihre Absorptionsmaxima liegen aber nicht auf d oder aber ist die Absorption dermassen, dass ihre höchste Stelle mit Bestimmtheit nicht angegeben werden kann.

Davon ganz zu schweigen, dass in Vogel's älteren Arbeiten, so Fig. 111 p. 293, die d Linie näher an D, in Fig. 112 p. 296 näher an C gezeichnet ist, was zur Klarheit der Frage wenig beiträgt.

Der genannte Autor gibt für die Spectra des Weines und der Heidelbeere auch nach Zusatz von Alaun einen Unterschied an, welcher aus der Zeichnung wohl deutlich ersichtlich ist, aber wiederum Demjenigen, der nicht Vogels langjährige Erfahrung und eminent ausgeprägte Beobachtungsgabe besitzt, entgehen muss.

Wie sehr die spectroskopischen Untersuchungen solche Tugenden erfordern, möge aus einem Vergleiche der Vogel und Uffelmann'schen Arbeit erwiesen werden. Vogel gibt für Weinfarbstoff + Ammoniak folgendes Bild:



Uffelmann in seiner oben erwähnten Arbeit für die Anwesenheit von Heidelbeeren neben Rothweinfarbstoff folgende Beschreibung des spectroskopischen Bildes (Seite 481):

„Ammoniak färbt grau und ruft eine von E 1/2 D (Punkt y) bis nach C sich erstreckende Absorption hervor."

Ist dies nicht genau die Vogel'sche Angabe für das Spectrum reinen alkalischen Weinfarbstoffes, wenn man für X, das sich im

Spectrum wird sehr schwer so genau bestimmen lassen, den sehr nahe neben ihm liegenden Punkt y setzt.

Und auf diesen, für das Auge nicht so exacter Forscher, wie es Vogel und Uffelmann sind, kaum merklichen Unterschied hin, soll eine gerichtliche Beanstandung der Weinprobe erfolgen können?

Es mag immerhin möglich sein, einen alten Rothwein, der gleichmässige Absorption von der D Linie an darbietet, von einem mit Heidelbeeren gefärbten Weisswein zu unterscheiden, dieser Unterschied ist thatsächlich ohne besondere Mühe erweisbar, aber die Differenz der spectroskopischen Erscheinungen wird zu gering, wenn junger Rothwein vorliegt.

Mit der Anwesenheit eines solchen muss man schon darum rechnen, weil ein solcher wegen seines Farbstoffreichthums und Billigkeit ein vorzügliches Verschnittmaterial liefert.

Aber es ist nicht immer möglich, aus dem Spectroskopischen Bilde des alkalischen Weines einen sicheren Schluss auf dessen Reinheit zu ziehen; auch dann nicht immer, wenn man auch die Vorsicht gebraucht, den Wein vorher so weit zu verdünnen, dass er eine gleichmässige Absorption zeigt, gleichzeitig ist dadurch die Nothwendigkeit einer genauen Angabe über die verwendete Schichtendicke angedeutet.

So zeigt ein Roth Special 1887, verdünnt in einer 8 mm dicken Schichte, eine matte gleichmässige Absorption; derselbe Wein in der gleichen Schichtendicke nach Zusatz von Ammoniak ein schwach angedeutetes Band zwischen 48 bis 52; ein Rother Tischwein 1887, verdünnt nach Zusatz von Ammoniak, ein Band zwischen 48 und 55 in einer 8 mm, ein solches zwischen 40—60 in einer 12 mm dicken Schichte, also nahe an D.

Es hat den Anschein, als ob dieses Unterscheidungsmerkmal, nämlich die Maximalabsorption auf d für alkalischen Weinfarbstoff, auf D für alkalischen Heidelbeerfarbstoff seine Giltigkeit einbüsst, wenn sich die qualitative Zusammensetzung ändert, jedenfalls aber von sehr difficilen Bedingungsgleichheiten in hohem Grade abhängig ist.

Wie leicht selbst gewiegte Spectroskopiker Differenzen in ihren Beobachtungsresultaten nicht vermeiden können, mögen ausser den schon genannten nachfolgende Proben illustriren.

Das Vogel'sche Spectrum für Malve + Ammoniak in dem oft genannten Werke Seite 293 Fig. 111 i, nebstbei sehr ähnlich dem

Weinbeerenextractspectrum + Ammoniak, ebenda S. 296 Fig. 112, 1, hat sein Maximum zwischen d und D, der gleiche Farbstoff + Ammoniak nach Uffelmann[1]), Seite 465, Tafel III, Fig. 4 (3), auf d selbst.

Das Spectrum des reinen Heidelbeersaftes liegt nach Uffelmann, Seite 466, Tafel III, Fig. 4 (4), in der Mitte zwischen D und E (auf Scalentheil 61 etwa), nach Vogel's Zeichnung in „Berliner Berichte" 1888 auf b (Scalentheil 76), das des verdünnten ammoniakalischen Rothweines nach Vogel bei d, nach Uffelmann, Tafel III, Fig. 3 (4), zwischen d und C, keinesfalls auf d selbst, welches Uffelmann, soviel aus seiner Zeichnung ersichtlich, als Grenze des Absorptionsbandes hinstellt, und endlich ist die Maximalabsorption des ammoniakalischen Heidelbeersaftes nach Vogel auf D, nach Uffelmann, Tafel III, Fig. 4 (5), zwischen d und D.

Der Uffelmann'schen Arbeit kann auch der Vorwurf nicht erspart bleiben, nicht mit Wein, sondern mit Wasser, Alkohol, Farblösung, Weinsäure etc. gearbeitet zu haben, obwohl dieselbe anderseits genaue Angaben über Concentration der Lösung, Schichtendicke u. s. w. enthält.

Ein Vergleich der Vogel'schen und Uffelmann'schen Zeichnungen wird Jedermann noch gründlicher überzeugen, welch' hohe Anforderungen an Sehkraft und Unterscheidungsvermögen gestellt werden, wenn es sich darum handelt, Pflanzenfarben im Wein zu erkennen. Vogel selbst gibt eine Grenze der Erkennung dann zu, wenn Alter und Gährung die Farbstoffe verändert haben. Leider stellt sich bei einem Farbstoff vegetabilischen Ursprungs die Sache wiederum nicht zu Gunsten der spectroskopischen Analyse, obwohl der Farbstoff in verdünnten Lösungen zwei charakteristische Bänder, scharf von einander geschieden, zeigt. Das Phytollaccaspectrum zeigt diese Erscheinung in Lösungen, die zum Färben keinen Zweck mehr hatten, während stärker concentrirte Lösungen ebensolche Absorptionserscheinungen zeigen wie Wein selbst. Ueberdies besitzen wir an der Bleiacetatreaction ein vorzügliches Mittel für den Nachweis dieses Farbsurrogates, so dass es des Spectroskopes zu dessen Nachweis nicht bedarf.

Die gegebenen Belege werden die Schwierigkeit exacter Beobachtung hinreichend erwiesen haben; diese Schwierigkeit wächst und wird unüberwindlich, wenn Complicationen von Farbstoffgemischen

---

[1]) Archiv für Hygiene 1883.

vorliegen. Langjähriger Erfahrung und einem oft geübten Auge mag es immerhin gelingen, mit Aufgebot grosser Beobachtungsschärfe Pflanzenfarben im Wein nachzuweisen, den praktischen Bedürfnissen eines Untersuchungslaboratoriums und der durchschnittlichen spectroskopischen Uebung ihrer Kräfte entspricht die optisch analytische Bestimmung von Pflanzenfarben im Weine nicht. Aus diesem Grunde wird derselben hier entgegengetreten, wenn auch nicht bestritten werden kann, dass, unter Einhaltung gewisser Vorbedingungen, ein Unterschied zwischen alkalischem Wein- und Heidelbeerfarbstoff besteht.

Ob dieser Unterschied auch wirklich eine Folge der Verschiedenheit der Farbstoffe selbst ist, ob er nicht vielmehr eine Folge qualitativer und quantitativer Zusammensetzungsdifferenzen, eine Folge grösserer Gerbsäuremengen ist, wird erst aufgeklärt werden, wenn wir in das Wesen der Farbstoffe selbst näher eingedrungen sind.

Dieser Unterschied wird auch nicht mehr deutlich wahrnehmbar, wenn Gährung und Alter den Farbstoff ändern.

Da diese Altersgrenze von dem Typus des Weines abhängig ist, eben so abhängig wie die Farbstoffmenge und Intensität von der Gährung, da also auch die Grenzen, zwischen welchen der Unterschied beider Farbstoffe sichtbar ist, von denselben stets variirenden Umständen abhängen, kann von einer allgemeinen, genauen, stets giltigen Gesetzmässigkeit und einer aus dieser resultirenden Schlussfolgerung nicht die Rede sein.

B. Für den Nachweis von Theerfarben.

Der Erkennung von Theerfarben mittelst des Spectroskopes wird nicht in so energischer Weise das Wort geredet, wie dies für den Nachweis von Pflanzenfarben gilt. Nicht sowohl, weil es so enorm exact wäre, Theerfarben im Weine optisch analytisch nachzuweisen, sondern, weil wir chemische Reactionen hinreichender Schärfe besitzen, die dies rascher und leichter thun. Auch hier müssen wir wiederum den Gruppenunterschied zwischen Rosanilinen und Azofarbstoffen festhalten. Für die Ersteren eignet sich der Spectralapparat ganz vortrefflich, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Fuchsin zu ermitteln. Die Farbstoffe dieser Gruppe geben selbst in Lösungen, deren Farbintensität sehr gering ist, noch ein sehr charakteristisches Band zwischen D und E.

Mit diesen verdünnten Lösungen ist jedoch dem Weinpantscher nicht geholfen, stärkere Lösungen verlöschen das Spectrum vollständig, hier wird der Spectralapparat so zu sagen „zu genau“ und man muss zur Aether- oder Cazeneuve'schen Schüttelprobe greifen.

Jedenfalls führt eine Verdünnung auf das drei- bis fünffache Volumen und eine 4 mm starke Schicht zu einem sicheren Nachweis, wenn hiebei zwischen D und E Streifen oder Bänder kenntlich sind. Doch ist es unbedingt falsch, im unverdünnten Wein zu spectroskopiren.

Die Azofarbstoffe mit Ausnahme derjenigen Amidoazofarben, deren Amidwasserstoff durch Methyl vertreten ist, geben eine allmählig ansteigende Absorption vom violetten Ende zu, die Letzteren, in dünner Schicht und starker Verdünnung, getrennte Bänder.

Während Ponceau verschiedenster Provenienz erst dann durch eine starke gleichmässige Absorption von 60 an, erkennbar waren, wenn eine solche Weinprobe schon dem blossen Auge als verdächtig erschien, gelang es nicht geringe Mengen dieser Farbstoffe spectroskopisch nachzuweisen. Dagegen konnte mit Hilfe des in diesem Falle gefärbten Filtrates vom Bleiacetatniederschlag Anwesenheit von Theerfarbstoff vermuthet werden.

Es bedarf keiner so eminenten Beobachtungsgabe, um mittelst des Spectroskopes Theerfarben im Wein zu erkennen, immerhin ist aber längere Uebung erforderlich.

Eine solche Anwesenheit ist erwiesen:

1. Wenn stark verdünnter Wein eine Absorption zwischen D und E ergibt, die aus einem oder zwei Absorptionsbändern bestehen kann. Im letzten Falle kann auch Phytolacca vorliegen.
2. Wenn das Filtrat vom Bleiacetatniederschlag, oder jenes von der Quecksilberoxydausschüttlung, wie sie Arata empfiehlt, derartige Absorptionserscheinungen zeigt.

Im unverdünnten Wein oder in der Amylalkohollösung direct zu spectroskopiren, ist unstatthaft, so lange wir kein Vehikel kennen, das den Theerfarbstoff allein löst und den Weinfarbstoff zurücklässt. Man sieht, dass Methoden erwiesener Brauchbarkeit, chemischer Natur, vorher gehen müssen, ehe man an die Anwendung des

Spectralapparates gehen kann, man wird, wenn einige Uebung erlangt wurde, dem Spectralapparat den Werth eines Controlapparates für gewisse Theerfarben, neben den chemischen Reactionen, nicht absprechen können.

Die im Vorhergehenden auf Grund experimenteller Untersuchungen erlangten Erfahrungen berechtigen für die Prüfung des Weines auf fremde Farbstoffe nachfolgende Grundsätze festzustellen:

I. Es ist von vorneherein die Anwesenheit einer Reihe thatsächlich unbenützter, weil nicht brauchbarer Materialien vollkommen Abstand zu nehmen, dagegen den erwiesener Massen verwendeten Farbsäften der Heidelbeere, Malve, Phytolacca, Hollunderbeere und den Theerfarben doppelte Aufmerksamkeit zuzuwenden.

II. Für die Klasse der vegetabilischen Farbstoffe sind alle bis jetzt empfohlenen chemisch analytischen und optischen Methoden unzuverlässig, wenn es sich um gleichzeitige Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff handelt.

Blos für den Farbstoff der Kermesbeere ist auch in diesem Falle ein roth violetter Bleiacetatniederschlag beweisend, zu seiner weiteren Bestätigung kann die Reaction mittelst Aetzbaryt, wobei Ausscheidung blauer bis violetter Flocken erfolgt, dienen.

Wenn Verdachtsgründe auf gefärbten Weisswein vorliegen, dann können mit einiger Vorsicht die Farbe der Bleiniederschläge — für Phytolacca unbedingt — und das Verhalten gegen Aetzkalk einiger Massen zur Orientirung dienen. Heidelbeerwein wird durch Bleiacetat blau, Malvewein grün, mit Phytolacca gefärbter Wein rothviolett.

Die Ausführung der Aetzkalkprobe ist folgende: In einem Spitzglase werden ca. 20 ccm Wein mit 1—2 Messerspitzen Aetzkalk versetzt und ruhig stehen gelassen. War der Wein mit Heidelbeer gefärbt, dann schlägt seine Farbe erst nach geraumer Zeit in dunkelblau um, lag Malvenwein vor, so färbt sich der Wein sofort grün. Nur diese sofortige Farbenänderung ist von Werth, da die Pflanzenfarbstoffe, um welche es sich handelte, ebenso der Rothweinfarbstoff

mit Kalk nach längerem Stehenlassen fast einheitliche Veränderungen zeigen.

Es ist aus schon erörterten Gründen nicht rathsam, in diesen Fällen den Spectralapparat zu benutzen; wenn es sich um gleichzeitige Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff handelt, wird er für diese Zwecke unbrauchbar.

Erkennung von Theerfarben.

Für den Nachweis von Theerfarben im Wein wäre etwa folgender Weg einzuschlagen:

I. Als gute Orientirungsprobe, wenn nicht zu geringe Mengen fremden Farbstoffes vorliegen, kann der von Arata[1]) gemachte Vorschlag dienen:

50—100 ccm des verdächtigen Weines lässt man 10 Minuten mit 5—10 ccm einer 10% Kaliumbisulfatlösung und drei bis vier Fäden weisser Wolle in einer Porcellanschaale oder einem Becherglase kochen. Die Wolle wird nach dieser Behandlung herausgenommen, mit Wasser gewaschen und mit wässrigem Ammoniak behandelt. Enthält der Wein Theerfarbstoff, so nimmt die Wolle nach dem Kochen mit dem Bisulfat eine intensivere rothe Farbe an als sie bei reinen Weinen eintritt, und nach dem Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges, grünliches Weiss, sondern bleibt entweder beständig roth oder nimmt eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und dem Auswaschen mit Ammoniak wieder die ursprünglich rothe Farbe vortreten lässt.

Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffes ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um die Weinfarbstoffe zu entfernen, und presst dieselbe zwischen Fliesspapier ab.

Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagensglas und tröpfelt Schwefelsäure darauf, wobei charakteristische Reactionen der verschiedenen Diazokörper auftreten. Ist man genöthigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen,

---

[1]) Repert. für analytische Chemie. 1887. Nr. 17.

so giesst man so viel Schwefelsäure zu, dass die Wolle damit bedeckt ist, quetscht mit einem Glasstabe das Ganze gehörig durch und lässt 5—10 Minuten stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten übergiesst man mit 5—10 ccm reinem Amylalkohol und, um ein besseres Absetzen zu erzielen, mit einigen Tropfen Aethylalkohol, schüttelt, hebert ab und bringt zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, wobei man gewisse Farbenwandlungen je nach der Natur des Farbstoffes erhält. In einigen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol mit Wasser auszuschütteln, welches ihm hiebei sämmtlichen Farbstoff entzieht und mit der wässrigen Lösung zu operiren.

Zu diesem Vorschlag ist Folgendes beizufügen: Die Gruppenreactionen sind nicht immer zutreffend, sondern eine Farbenänderung des amylalkoholischen oder wässerigen Rückstandes bei Betupfen mit conc. Schwefelsäure ist blos als ein weiterer Beweis für die Anwesenheit von Theerfarbstoff aufzufassen, welche eine starke Färbung der Wolle und ihr Verhalten gegen Ammoniak angezeigt, keinesfalls als ein sicheres Gruppenreagens. Wird die Wolle nach dem Uebersättigen rein grün, so lag reines Material vor.

II. Eine weitere Orientirung bietet das Filtrat vom Bleiacetatniederschlag, wenn es gefärbt erscheint. Hiebei empfiehlt es sich, basisches Salz zu wählen, da dieses alle Wein- und die eventuell vorhandenen Pflanzenfarben niederschlägt.

III. Als fernerer Nachweis einer Farbstofffälschung dient die von der Reichscommission vorgeschlagene Ausschüttlungsprobe mit Aether vor und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak. Die ätherischen Ausschüttlungen sind getrennt zu prüfen.[1]) Zum Ausschütteln von 100 ccm Wein verwende man 30 ccm Aether und für die ammoniakalische Probe 5 ccm Ammoniak und bediene sich cylindrischer

[1]) Barth, Weinanalyse. Hamburg und Leipzig 1884. p. 31.

Gefässe von ca. 30 cm Weite, welche etwa 150 ccm fassen. In solchen geht auch nach energischem Durchschütteln die Trennung der Flüssigkeitsschichten leichter vor sich als in bauchigen Kolben, welche zwischen Aether und Wein eine zu grosse Berührungsfläche zeigen.

Man giesse 20 ccm der ätherischen Lösung klar ab (filtrire nicht, weil Spuren von Fuchsin vollständig im Filter zurückgehalten werden können und dem Nachweis entgehen) und dunste dieselben in einem weissen Porcellanschälchen über einem 5 cm langen Faden rein weisser Wolle ein. Die an den Rändern der Schaale sich abscheidenden Theile des Rückstandes löse man jeweils wieder durch vorsichtigtes Umschwenken, in dem noch nicht verdunsteten Aether und fixire so alle in Aether gelösten Bestandtheile auf der Wollfaser. Bei Weinen, welche frei von Fuchsin und anderen Theerfarben sind, ist die Wolle mit dem Verdunstungsrückstande der ammoniakalischen ätherischen Lösung rein weiss geblieben, der Faden, über welchem der ätherische Auszug des nicht mit Ammoniak versetzten Weines verdunstet ist, etwas bräunlich missfarben geworden.

Fuchsin aber gibt sich dadurch zu erkennen, dass sich aus der völlig farblosen ammoniakalischen ätherischen Lösung beim Verdunsten die schön rothe Farbe wieder herstellt und auf der Wollfaser fixiren lässt.

Das sogenannte Säurefuchsin, Fuchsin S, rosanilinsulfosaures Natrium, ist auf diesem Wege nicht mehr deutlich nachweisbar. Für dieses, sowie für folgende Farbstoffe ist die Schüttelprobe mit Quecksilberoxyd[1]) auszuführen.

„Bordeauxroth B, Roccelin, Purpurroth, Croceïn BBB, Biebrichroth, Ponceau R, B, Orange R, RR, RRR Orange II, Tropeolin M, Tropeolin II, Gelb I, Binitro naphtolgelb, Gelb NS. Congoroth, Amarantroth, Orseilleextract I und 2 B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur."

---

[1]) Vierteljahresschrift f. Chemie d. Nahrungs- u. Genussmittel 1886. p. 80.

IV. 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und nach Absetzen durch ein drei- bis vierfaches angefeuchtetes Filter filtrirt. Dieselbe Operation ist mit einer zweiten Portion nach einmaligem Aufkochen vorzunehmen, wiederum erst gut absetzen zu lassen und durch ein drei bis vierfaches Filter zu filtriren. Zeigt sich in diesem Falle das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, dass zu wenig lang geschüttelt oder aufgekocht oder absetzen gelassen wurde, aber es ist dies keineswegs die Folge einer Farbfälschung. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat ist dagegen für den Nachweis von Theerfarben erweisend.

Ist das Filtrat farblos, dann kann trotzdem fremder Farbstoff vorliegen und zwar aus der Reihe derjenigen, welche gleichzeitig mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen werden; zu denen zählt Cazeneuve das Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau.

Bei den folgenden: Safranin, Chrysoidin, Chrysoïn, Methyleosin, Gelb II, Roth NN, Roth I, Ponceau RR hängt es wiederum von den Mengenverhältnissen ab, in denen sie angewendet werden, da diese Farbstoffe zum Theil vom Quecksilberoxyd zurückgehalten werden.

V. Eine weitere Probe ist genau nach Einhaltung der für die Aetherprobe gegebenen Verhältnisse mit Amylalkohol auszuführen und zwar ist sowohl der reine Wein, der angesäuerte und der alkalische Wein zu prüfen, entsprechend den verschiedenartigen Löslichkeitsverhältnissen der Farbstoffe. Für die Gesammtprüfung sind 100 ccm Wein und 30 ccm Amylalkohol hinreichend.

Geht vom ursprünglichen Wein viel Farbstoff in den Amylalkohol über, so ist der Wein jedenfalls verdächtig.

Ein Ausfärben auf Wolle, das Verhalten des amylalkoholischen Rückstandes oder seiner nochmaligen Ausschüttlung mit Wasser, sowie die Farbenänderung beim Versetzen der amylalkoholischen Lösung mit Ammoniak sind in diesem Falle entscheidend.

Absolute Sicherheit für die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes ist gegeben, wenn der alkalische Wein eine gefärbte Ausschüttlung mit Amylalkohol gibt.

Schwieriger gestaltet sich die Entscheidung im angesäuerten Wein, da hier nebst dem fremden Farbstoff auch viel reiner Weinfarbstoff übergeht.

Hier mit Wolle direct zu operiren oder den Rückstand von der amylalkoholischen Lösung zu benützen, geht nicht gut an, da der mit in Lösung befindliche Weinfarbstoff beide Mal deutliche Reactionen verhindert.

Die einzig mögliche Trennung von Wein und Theerfarbstoff gelingt durch Ausschütteln der amylalkoholischen Lösung mit Wasser, welches den Theerfarbstoff rascher aufnimmt als den Weinfarbstoff. Mit dieser wässerigen Ausschüttelung wird nach bekannten Grundsätzen verfahren.

Wenn eine Prüfung auf Theerfarben vorgenommen werden soll, ist die ganze genannte Reihe von Methoden vorzunehmen, da eine völlige Sicherheit nur dann ermöglicht ist.

Liegen nicht zu geringe Mengen künstlicher Farbstoffe vor, dann ist die Probe nach Arata und das Filtrat vom Bleiacetat ein guter Fingerzeig, ob überhaupt Theerfarben vorliegen.

Liegen gewisse Farbstoffe vor, z. B. Fuchsin oder Fuchsin S, sowie diejenigen Amidoazofarbstoffe, deren Amidwasserstoffe durch CH_3 gruppen ersetzt sind, z. B.

Helianthin, Orange III

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3NH_4 \\ N = N - C_6H_4N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

so zeigt sich in verdünnten Lösungen (drei- bis vierfache Volumen) und dünnen Schichten für Fuchsin und Fuchsin S ein ganz charakteristisches Band zwischen D und E im Spectrum. Doch ist die Empfindlichkeit der spectroskopischen Probe nur für diese beiden Farbstoffe eine so ausserordentliche. Für die weitaus grössere Zahl fremder Farbstoffe ist sie weniger geeignet. Dieselbe wird sich aber als Controle da verwenden lassen, wo wir aus der Farbe der Lösung auf vorliegende fremde Farben schliessen, also im Filtrate vom Quecksilberoxydniederschlage, in der wässerigen Ausschüttlung der Amylalkohollösung nach Arata im Filtrate vom Bleiacetatniederschlag u. s. w.

Zeigen sich in diesen Fällen ein oder zwei scharf getrennte Bänder zwischen C—D—E, so ist Theerfarbstoff vorhanden gewesen. Jedenfalls ist eine längere Uebung mit dem Spectralapparat erforderlich, ehe man an seine Benützung denken kann.

Der Kraft- und Zeitaufwand, dessen es bedarf, um eine sichere Schulung des Auges, eine richtige Beobachtungsgabe zu erlangen, verglichen mit der Genauigkeit und Sicherheit der erzielten Resultate wird dem Spectralapparate nur eine untergeordnete Rolle in der Frage nach einer Erkennung fremder Farbstoffe im Weine zu weisen können.

Tabellen.

Erklärung der Spectraltafeln:

Die Stärke der Absorption ist durch die Ordinate, die Ausdehnung der Bänder durch die Abscisse angegeben.

Tafel XV.

Fig. 1. Tiroler Special, unverdünnt, 3fache Schicht,
2. „ „ „ „ „ + HCl,
3. „ „ „ „ „ + NH_3,
4. Teroldego, unverdünnt, 2fache Schicht,
5. „ „ „ „ + HCl,
6. „ „ „ „ + NH_3,
7. „ verdünnt, 3fache Schicht,
8. „ „ „ „ + HCl,
9. „ „ „ „ + NH_3,
10. Hügelwein, unverdünnt, 3fache Schicht,
11. „ „ „ „ + HCl,
12. „ „ „ „ + NH_3,
13. Tischwein 1887, unverdünnt, 1fache Schicht,
14. „ „ „ „ „ + HCl,
15. „ „ „ „ „ + NH_3.

Tafel XVI.

Fig. 1. Tischwein 1887, unverdünnt, 3fache Schicht,
2. „ „ „ „ „ + HCl,
3. „ „ „ „ „ + NH_3,
4. „ „ „ „ „
5. „ „ „ „ „ + HCl,
6. „ „ „ „ „ + NH_3,
7. Marzemino 1887, 1fache Schicht, verdünnt,
8. „ „ „ „ „ + HCl,
9. „ „ „ „ „ + NH_3,

Fig. 10. Rametzer Burgunder, 3fache Schicht,
11. „ „ „ „ + HCl,
12. „ „ „ „ + NH_3,
13. Geringer Tischwein, 3fache unverdünnte Schicht,
14. „ „ „ „ „ + HCl,
15. „ „ „ „ „ + NH_3.

Tafel XVII.

Fig. 1. Heidelbeersaft,
2. „ + HCl,
3. „ + NH_3,
4. Kirschsaft,
5. „ + HCl,
6. „ + NH_3,
7. Malve,
8. „ + HCl,
9. „ + NH_3,
10. Phytolacca,
11. „ + HCl,
12. „ + NH_3,
13. Fuchsin,
14. Ponceau,
15. Roccelin.

Tabelle I.

Weisswein gefärbt mit	Säuren	Ammoniak	Kalkwasser	Bleiacetat	Aetzbaryt	Amylalkohol	Kupfersulfat	Zn + HCl
Heidelbeersaft	conc. HCl färbt carmoisinroth. HNO_3 entfärbt langsam	bei geringem Zusatz violett; dann rothbraun, bei längerem Stehen missfarben	vorerst violett, dann rothbraun, bei längerem Stehen missfarben	grünblaue Flocken, Filtrat farblos	grünblaue Flocken, Filtrat schmutziggrün	entzieht dem angesauerten Wein rothvioletten Farbstoff	violett	entfärbt vollkommen, das Filtrat beim Stehen rothgelb
Kirschsaft	conc. HCl hochrothe Färbung. HNO_3 entfärbt langsam	tief dunkelblau	violett, dann rothbraun	blaue Flocken, Filtrat gelb gefärbt	tief grüne Flocken, hellgrünes Filtrat	ebenfalls	violett	entfärbt vollkommen, Filtrat beim Stehen an der Luft roth
Malven	HCl violett bis tief rosa	grün, bei längerem Stehen gelb	grün, bei längerem Stehen schmutziggelb	grün, bei längerem Stehen blaugrün	gelbgrüne Flocken	entzieht keinen Farbstoff	blau	entfärbt vollständig sofortige intensive Röthung des Filtrates
Phytolacca	gelbroth	blau, bei längerer Einwirkung blauroth	blauviolett mit Ausscheidung von rothen Flocken	rothvioletter Niederschlag	blauviolette Flocken	entzieht keinen Farbstoff	blau unter Flockenausscheidung	entfärbt, Filtrat bleibt farblos

Tabelle II.

	Glycerin und Alkohol	Aether	Amylalkohol	Bleiacetat	Aetzbaryt	Brechweinstein	Zn und Salzsäure	Metalloxyde
Teroldego 1887	Flüssigkeit wird blauviolett auf Zusatz von verdünnter HCl intensiv roth	entzieht dem angesäuerten Wein wenig Farbstoff. Das schwachgelbgefärbte ätherische Extract mit H_2SO_4 conc. gelbbraun mit H_2O rosa	entzieht dem angesäuerten Wein viel rothvioletten Farbstoff. Die Amylalkohol-Schicht mit HCl intensiv roth $NH_3 + H_2O$ blaugrün, beim Stehen blattgrün	Farbe der Mischung blaugrün. Filtrat schwach rosa, angesäuert rosaroth	grüngefärbte Flocken, die bei längerem Stehen missfärbig werden. Filtrat olivengrün, angesäuert rosaroth	Färbung der Mischung blauviolett, kein Unterschied mit der gleichzeitig gemachten Heidelbeersaftreaction	entfärben vollständig. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit deutlich roth	1. HgO entfärbt. 2. Braunstein liefert gelbes Filtrat. 3. Mennige entfärben nicht vollständig. 4. Bleioxyd entfärbte nicht vollständig
Rametzer Burgunder 1886 Schloss Rametz bei Meran	Flüssigkeit wird gelbroth auf Zusatz von verdünnter HCl intensiv rosa	entzieht dem angesäuerten Wein sehr wenig Farbstoff. Aetherische Extract mit conc H_2SO_4 gelbroth, mit H_2O verdünnt gelbrosa	entzieht dem angesäuerten Wein sehr wenig Farbstoff. Die Amylalkohol-Schicht HCl intensiv rosa, $NH_3 + H_2O$ gelbbraun, ebenso mit Ca-Wasser	Farbe des Niederschlages grau (schieferfarben) Filtrat farblos, angesäuert schwachrosa	schmutziggrüne Flocken, Filtrat gelbgrün, angesäuert schwach rosa	Färbung der Mischung schwach kirschroth	entfärben vollständig. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit schwach rosa, angesäuert zwiebelroth	1. HgO entfärbt. 2. Braunstein entfärbt. 3. Mennige entfärbt. 4. Bleioxyd entfärbt
Teroldego 1885 von A. Martinelli in Deutsch-Metz	Flüssigkeit wird schwach rosaroth auf Zusatz von verdünnter HCl. Fuchsin roth	entzieht dem angesäuerten Wein etwas Farbstoff. Aetherischer Extract ist gelb, mit conc. H_2SO_4 mit H_2O verdünnt rosaroth	entzieht dem angesäuerten Wein viel rothvioletten Farbstoff, die Amylalkohol-Schicht mit HCl intensiv roth, $NH_3 + H_2O$ blattgrün	Färbung des Niederschlages grünblau, Filtrat farblos, angesäuert schwach rosa	gelbgrüne Flocken, Filtrat gelbgrün, angesäuert rosa	wie bei Teroldego 1887 kein Unterschied mit der gleichzeitig gemachten Heidelbeerreaction	entfärben fast vollständig. Flüssigkeit schwach gelbgrün, Filtrat blauviolett, angesäuert tiefroth	1. HgO farblos 2. Braunstein tief gelbes Filtrat. 3. Mennige entfärben nicht vollständig, ebenso 4. Bleioxyd.

Tabelle III.

	Glycerin und Alkohol	Aether	Amylalkohol	Bleiacetat	Aetzbaryt	Brechweinstein	Zn und Salzsäure	Metalloxyde
Negrara 1887	Flüssigkeit blauviolett, angesäuert fuchsinroth	entzieht dem Wein etwas Farbstoff. Das ätherische Extract mit conc. H_2SO_4 gelbbraun, mit H_2O verdünnt rosa	enzieht dem angesäuerten Wein rothvioletten Farbstoff. Die Amylalkohol-Schicht wird mit HCl intensiv roth, mit $NH_3 + H_2O$ blaugrün und später missfarben	Farbe des Niederschlages grünblau, Filtrat schwach rosa, angesäuert stark rosaroth	dunkelgrüne Flocken, Filtrat gelbgrün, angesäuert rosa	wie bei Teroldego 1887	entfärbte vollständig, Filtrat färbt sich sofort roth	1. HgO entfärbte vollständig. 2. Braunstein liefert ein gelbes Filtrat. 3. Mennige und 4. Bleioxyd entfärbten unvollständig
Nero 1887	Flüssigkeit blauviolett, angesäuert fuchsinroth	entzog wenig Farbstoff. Das ätherischeExtract wird mit conc. H_2SO_4 schwach gelb	entzieht dem angesäuerten Wein einen Theil des Farbstoffes. Die Alkohol-Schicht wird mit HCl intensiv roth, mit NH_3H_2O blaublaugrün, beim Stehen olivengrün	Farbe des Niederschlages blaugrün, Filtrat schwach blauviolett, angesäuert schwach rosa	dunkelgrüne Flocken, grünliches Filtrat, angesäuert gelbgrün	wie oben	entfärbte Flüssigkeit grünlich, filtrirt färbte sie sich blauviolett, angesäuert tief roth	1. HgO entfärbte. 2. Braunstein entfärbte unvollständig. 3. Mennige und 4. Bleioxyd lieferten nicht vollständig entfärbte Filtrate
Wein 1887 mit Sprit petiotisirt	Flüssigkeit rosaroth, angesäuert fuchsinroth	entzog etwas Farbstoff. Das ätherischeExtract mit conc. H_2SO_4 strohgelb mit H_2O verdünnt rosa	wie oben	Farbe des Niederschlages blaugrau, Filtrat rothviolett, angesäuert roth	wie oben	wie oben	entfärbte vollständig, Filtrat färbte sich gelbroth	wie oben

Tabelle IV.

Mangangehalt der Weine.

In 100 ccm sind enthalten			Metallisches Mangan
Südtyroler Weine	Tischwein 1887, Boscarolli		0,0046
	Ordinario, Graf Wolkenstein		0,0018
	Tischwein, St. Michele		0,0014
	Speciale, Bozen		kein Mangan
	Marzemino 1886, Bozen		kein Mangan
	Teroldego 1884, Bozen		kein Mangan
	Tischwein, Girlan		kein Mangan
	Roth Special, Girlan		kein Mangan
	Rametzer Burgunder		0,0039
	Bordeaux 1886,	Herr Prof. Hilger	kein Mangan
	Bordeaux 1875		kein Mangan
	Elsässer Rothwein		0,0021
Pfalzweine	Kallstädter 1886		0,0015
	Königsbacher 1883		0,0021
	Gräfenhauser 1886		0,0025
	Kallstädter 1887		0,0035
Ahrthalweine	Walporzheimer 1887		0,0011
	Derselbe 1886		0,0014
	Derselbe 1885		0,0011
	Derselbe 1884		0,0023
Frankenweine	Roth Leisten 1886		kein Mangan
	Hörsteiner 1884		kein Mangan
	Schalksberger 1883		kein Mangan
	Roth Leisten 1887		kein Mangan
Spanische Weine	Huesca		0,0021
	Aragon		0,0022
	Rioja		0,0015
Bordeauxweine	Château Bronzac		0,001
	„ Larosa		0,0021
	„ Graves		kein Mangan
	„ St. Julien		kein Mangan
	Burgunder Beaune		0,005
	Ober-Ingelheimer		0,0039

Tabelle V.

	Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Neustädter 1884.	Sehr wenig Aenderung des spectrosk. Bildes.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.
	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmäss. Absorption.	Vollständige Absorption von 55 an.
	Absorption in Gelb.	Matter Schatten um 45, 80 an ausgelöscht.	35 vollständige Verdunklung.
Gimmeldinger 1884.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption.
	Gleichmässige Absorption.	Stärkere Absorption.	Intensive Absorption von 55 an.
	Aborption in Gelb, sonst gleichmässig.	Schwach angedeuteter Schatten in Gelb u. Roth.	35 an vollständige Absorption.
Winzinger. 50 Wein = 40 ccm Conit.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Bei 70 matt angedeutetes Band.
	Schwacher Schatten auf 75 Verdunklung in Violett.	Intensives Band zwischen 55—90, starke Verdunklung.	55 an ausgelöscht.
	Stärkere Absorptionen in Gelb.	35 mit 55 Band mit verschwommenen Grenzen, 80 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Roth Leisten 1887.	Gleichmässige Absorption.	Mattes Band zwischen 55—85.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.
	Intensives Band zwischen 55—80 mit starker Verdunklung.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.
	Absorption in Gelb und ein wenig in Roth.	Band zwischen 35 u. 60, ausgelöscht von 80.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Roth Leisten 1886.	Gleichmässig schwache Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Intensive gleichmässige Absorption von 50.
	Gleichmässig schwache Absorption	Starke Absorption von 50 an.	Totale Verdunklung von 50 an.
	Absorption in Gelb	Starkes Band zwischen 35 u. 50, 70 ausgelöscht.	35 an ausgelöscht.
Roth Leisten 1885.	Schwache gleichmäss. Absorption	Gleichmässsige Absorption.	50 an vollständige Verdunklung.
	Schwache gleichmäss. Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.	55 an vollständige Verdunklung.
	Absorption von Gelb.	35—50 mattes Band, 80 an Verdunklung.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Hörsteiner 1884.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	50 an vollständig ausgelöscht.
	Gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	50 an vollständig ausgelöscht
	Absorption in Gelb.	35—50 Band, ausgelöscht von 75 an.	35 an ausgelöscht.
Schalksberger 1883.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes	Gleichmässige Absorption.	Intensive gleichmässige Absorption.
	Gleichmässige Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.
	Absorption in Gelb.	35—50 Band, Verdunklung von 80 an.	35 an ausgelöscht.

Tabelle VI.

	Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Kallstädter 1887.	Schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmäss., ein wenig in Grün stärkere Absorption.	55 an ausgelöscht.
	60–85 Band mit verschwommenen Grenzen.	55 an intensive Absorption.	50 an vollständig ausgelöscht.
	Schwach angedeuteter Streif bei 45, ausgelöscht von 105 an.	35–60 Band mit undeutlichen Grenzen, 85 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Kallstädter 1886.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption von 55 an.
	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 an vollkommen ausgelöscht.
	Absorption in Gelb, sonst gleichmässig.	Mattes Band zwischen 35 u. 50, 70 an ausgel.	40 an ausgelöscht.
Gräfenhauser 1887.	Angedeuteter Schatten bei 65, sonst gleichmässige Absorption.	52–92 intensives Band mit sehr starker Verdunklung im weiteren Theile.	55 an ausgelöscht.
	55 bis 90 intensives Band.	55 ausgelöscht.	50 an ausgelöscht.
	Band mit verschwomm. Enden um 45.	30–60 sehr dunkles Band.	30 an vollständig ausgelöscht.
Gräfenhauser Auslese 1887. 50 Wein = 50 ccm Conit.	Matte Verdunklung zwischen 60–80, Grenzen sehr undeutlich.	55 an, bis auf geringe Helligkeitsspuren bei 90, vollständ. Verdunkl	50 an ausgelöscht.
	55–90 intensives Band mit starker Verdunklg. in Violett.	50 an ausgelöscht.	50 an ausgelöscht.
	35–50 an Band mit verschwommenen Grenzen.	35 an total ausgelöscht.	30 an totale Verdunklung.
Gräfenhauser 1885.	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption	Gleichmässig matte Absorption.
	Gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Absorption von 55 an.
	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes	Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Gelb.	Stärker anged. Schatten bei 45, 75 totale Verdkl.
Königsbacher 1887. 50 Wein = 50 ccm Conit.	Matt angedeuteter Schatten bei 70.	Band zwischen 55 u. 85 mit Verdunkl. in Violett.	50 vollständig ausgel.
	55–90 Band sehr intens. Verdunklung in Violett.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
	35–55 Band, 95 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.	Vollständige Verdunkl.
Königsbacher 1884.	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 gleichmässige Absorption
	Matte gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 an vollständige Verdunklung.
	Stärkere Absorption in Gelb.	Mattes Band bei 45, 75 an ausgelöscht.	33 an ausgelöscht, Spuren von Roth.
Königsbacher 1883.	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmässige uncharakteristische Abs.	Matte Absorption von 50 an.
	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 intensive Absorption
	Absorption in Gelb, sonst gleichmässig.	35–50 sehr mattes Band, 75 ausgelöscht.	38 an ausgelöscht.

Tabelle VII.

			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Tischwein 1887 von F. Boscarolli in Rametz bei Meran. 50 ccm Wein = 25 ccm Conit. Tafel II.	rein	NH_3	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Schwach angedeutetes Band zwischen 60 u. 80.	Mattes Band zwischen 60 und 80. Fig. 1.
		HCl	Schwaches Band mit undeutl. Grenzen 60—80.	Mattes Band zwischen 57 und 87.	Band zwischen 55 u. 55, ausgelöscht von 120 an. Fig. 2.
		NH_3	Matte Absorption in Gelb gleichmässig über das ganze Spectrum.	Band zwischen 40 u. 50, 105 an vollständige Verdunklung.	Band zwischen 35 u. 95, 90 an ausgelöscht. Fig. 3.
	verdünnt	NH_3	Sehr geringe Aenderung des spectrosk. Bildes.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Gleichmässige matte Absorption.
		HCl	Gleichmäss. schwache wenig charakt. Absorpt.	Mattes Band zwischen 60 und 85.	Mattes Band zwischen 60 und 87.
		NH_3	Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Gelb und Roth.	Schwach angedeuteter Streifen bei 50.	Schwacher Streif zw. 38 u. 50, 105 vollständ. Verdunklung.
Tischwein 1887 von Martinelli in Deutsch-Metz Tirol. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit. Tafel II.	rein	NH_3	Matter Streif zwischen 60 und 70.	Band zwischen 55 u. 85, intensive Verdunklung von 110 an.	50—90 intensives Band, starke Verdunklung im weiteren Tbeile. Fig. 4.
		HCl	Intensives Band zwischen 58 und 82.	Starkes scharf begrenzt. Band zwischen 50 u. 95.	50 vollst ausgelöscht. Fig. 5.
		NH_3	35—82 Band mit verschwommenen Grenzen.	Intensives Band zwischen 35 und 65	32 an bis auf geringe Helligk., in Grün ausgelöscht. Fig. 6.
	verdünnt	NH_3	Gleichmässige, wenig charakt. Absorption.	Schwach angedeuteter Schatten bei 70.	Band zw. 58 u. 75 im übrig. Theil intens. Absorpt.
		HCl	Streifenartige Verdunklung bei 70.	Band mit verschwomm. Umrissen 57—87.	Intens. Band zw. 55—95, ausgelöscht von 130.
		NH_3	Absorption in Gelb und schwach in Roth.	35—55 Band mit verschwomm. Umrissen.	32—55 Band, starke Absorption in Grün u. Blau, 90 an ausgelöscht.
Marzemino 1887. Cantine Barone Moll. Villa Lagarino Tirolo. 50 ccm Wein = 65 ccm Conit. Tafel II.	rein	NH_3	Starkes Band zwischen 53 und 80, 130 vollständige Verdunklung.	Vollständige Verdunklung von 50 an.	Vollständige Verdunklung von 45 an.
		HCl	50 vollständige Absorption bis auf sehr geringe Helligkeitsspuren in Blau.	48 an vollständig ausgelöscht.	45 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Starkes Band zwischen 32 u. 62, Verdunklung von 95 an vollständig.	30 an vollständige Absorption.	Vollständ. Dunkelheit.
	verdünnt	NH_3	Schwach angedeuteter Schatten bei 60. Fig. 7.	Intensives Band, zw. 55 u. 80 Verdunklung in Blau, 130 ausgelöscht.	Sehr starkes Band zwischen 50 und 87.
		HCl	55—85 Band, intensive Verdunklung in Blauviollett. Fig. 8.	50 an vollständige Absorption.	48 totale Verdunklung.
		NH_3	38—53 Band mit verschwommenen Grenzen. Fig. 9.	34—64 sehr intensives Band, 95 Dunkelheit.	32 an vollständig ausgelöscht.
Rametzer Burgunder 1886 von Schloss Rametz bei Meran. 50 ccm Wein = 50 ccm Conit. Tafel II.	rein	NH_3	Schwache gleichmäss. Absorption.	Gleichmässige, stärkere Absorption von 55 an.	Stetige intens. Absorpt. von 50 an. Fig. 10.
		HCl	Angedeuteter Schatten zwischen 58 und 80.	Band mit undeutlichen Grenzen 50—80.	48 an vollständige Verdunklung. Fig. 11.
		NH_3	Absorption von Gelb, matte Verdunklung in Roth.	33—53 Band verdunkelt in Grün, 77 an ausgel.	Bis auf Spuren von Roth ganz ausgelöscht. Fig. 12.
	verdünnt	NH_3	Sehr schwache gleichmässige Absorption im ganzen Spectrum.	Sehr schwache gleichm. Absorption.	Stärkere, wenig charakt. Absorption.
		HCl	Wenig charakteristische Absorption.	Schwach angedeutetes Band zwischen 55 u. 82.	52—82 Band mit sehr verschwommenem Ende.
		NH_3	Absorption von Gelb und schwach in Roth.	Stärkere Abs. in Gelb, angedeut. Streif in Roth.	35—50 Band mit verschwomm. Umrissen.

Tabelle VIII.

		Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Rametzer Burgunder 1885. Schloss Rametz bei Meran. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	Gleichmässig schwache Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption von 50 an.	Intensive gleichmässige Absorption von 50.
		Gleichmäsig starke Absorption von 55 an.	Stärkere gleichmässige Absorption von 52 an.	Vollständige Absorption von 50 an.
		Absorption von Gelb und ein wenig in Roth.	Band zwischen 33 u. 55, 75 an ausgelöscht.	Vollständ. Dunkelheit.
	verdünnt NH_3 HCl	Sehr wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.
		Matte gleichmässige Absorption.	Angedeutete stärkere Absorption in Grün.	55—82 schwach angedeutetes Band.
		Absorption in Gelb und Roth.	Schwach angedeuteter Streif 35—50.	37—52 mattes Band, 90 an ausgelöscht.
Tischwein 1887 nach deutch-tiroler Typus. Instituto agrar prov. St. Michele. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	Sehr schwach anged. Schatten bei 70.	Band mit verschwomm. Enden zwischen 55 u. 75.	55—85 starkes Band, sehr intensive Verdunklung in Blau und Violett.
		Band zwischen 55 u. 85 im weiteren Theile gleichmässige Absorpt	Band zwischen 50 u. 95, 126 ausgelöscht.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.
		Absorption von Gelb und ein wenig Roth.	Streif von 38—48, ausgelöscht von 88 an.	35—55 Band, Helligkeitsspuren in Grün.
	verdünnt NH_3 HCl	Sehr schwache Absorption.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Schwach angedeuteter Streif bei 65.
		Gleichmässige Absorpt etwas stärker in Grün.	60—85 Band mit verschwommenen Grenzen.	55—95 mattes Band, ausgelöscht von 125.
		Gleichmässige Absorpt. etwas stärker in Gelb.	Schwacher Streif bei 45	35—50 schwaches Band, 90 an vollst. Absorption.
Teroldego 1887 von A. Martinelli in Deutsch-Metz, Tirol. 50 ccm Wein = 64 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	48 an vollständige Absorption.	45 an vollständige Verdunklung.	42 an vollständige Verdunklung.
		47 an vollständig ausgelöscht.	45 vollst. ausgelöscht.	40 vollständige Verdunklung.
		30 an bis auf geringe Helligkeitsspuren in Grün ausgelöscht.	Sehr geringe Spuren von Roth sichtbar.	Vollständige Verdunkl.
	verdünnt NH_3 HCl	65—78 schwaches Band mit gleichmässiger Verdunklung.	50—90 starkes Band sehr starke Verdunklung.	48 an vollständig ausgelöscht.
		53—88 mattes Band, starke Verdunklung in Violett.	50 an vollständige Absorption.	43 an vollständige Absorption.
		Mattes Band zwischen 37 u. 53, Verdunklung 110 an.	87 an vollständige Verdunklung, Band zw. 30 und 65.	28 an vollständig ausgelöscht.
Teroldego 1886 von A. Martinelli in Deutsch-Metz, Tirol. 50 ccm Wein = 65 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	Band zwischen 55 u. 77 mit matter Absorption im violetten Theile.	50 an vollständige Verdunklung.	45 totale Verdunklung.
		52 an intensive Absorption.	47 vollständig ausgelöscht.	45 totale Verdunklung.
		35 u. 55 Band, Absorpt., in Grün, 95 vollständ. Verdunklung.	Bis auf Spuren von Roth total ausgelöscht.	Vollständ. Absorption.
	verdünnt NH_3 HCl	Wenig charakteristische gleichmässige Absorpt.	50—88 schwach angedeutetes Band.	50—80 mattes Band mit starker Verdunklung in Violett.
		Intens. Band zwischen 55 uud 80.	50—100 starkes Band, geringe Helligkeitssp. im violetten Theil.	47 an vollständige Absorption.
		35—52 mattes Band, Verdunklung von 120 an.	34—52 starkes Band, ausgelöscht von 88 an.	32—48 Band, 85 vollständig ausgelöscht.

Tabelle IX.

			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Teroldego 1884 von A. Martinelli in Deutsch-Metz, Tirol. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Matt angedeutetes Band zwischen 55 und 75.	Von 50 an vollständige Verdunklung.	47 an vollständige Verdunklung.
			52—77 sehr intens. Band, ausgelöscht von 85.	48 vollständige Verdunklung.	48 an vollständige Verdunklung.
			Intensives Band zw. 35 und 55, ausgelöscht von 85 an.	Bis auf Spuren von Roth gänzlich ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt	NH_3 HCl	Gleichmässig matte Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.	Matt angedeutetes Band zwischen 55 und 80.
			Schwach angedeuteter Streif bei 67.	52—87 Band mit starker Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
			Schwach angedeuteter Streif bei 45.	35—55 Band, Verdunkl. in Grün, 85 ganz ausgelöscht	Bis auf Spuren von Roth vollständ. Verdunkl.
Marzemino 1886. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 65 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Band zwischen 50—77, marte Absorption im rückwärtigen Theile.	47 an vollständig ausgelöscht.	42 ganz ausgelöscht.
			Starkes Band zwischen 50—92, intens. Absorpt. im weiteren Spectrum.	45 ganz ausgelöscht.	45 ganz ausgelöscht.
			35—60 Band mit starker Verdunklung in Grün.	Bis auf geringe Helligkeitsspuren in Roth ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt	NH_3 HCl	Gleichmässig matte Absorption.	Mattes Band zwischen 53 und 77.	Starkes Band zwischen 48 und 85.
			Starkes Band zwischen 57 und 80.	Band zwischen 50 u. 90, Helligkeitsspuren in Blau.	56 an ganz ausgelöscht.
			Schwacher Streif zw. 35 und 55.	37—57 Band, Verdunklung in Grün.	30—65 Band, im weiteren Theile Helligkeitssp.
Marzemino 1885. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Gleichmässig matte Absorption.	52—77 schwaches Band.	48 an vollständig ausgelöscht.
			Starkes Band zwischen 55 und 80.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
			Mattes Band zwischen 37 und 53, 100 an ausgelöscht.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt	NH_3 HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Matte, wenig charakt. Absorption.	Schwach angedeutetes Band zwischen 55 u. 80.
			Stärkere Absorption in Grün, sonst gleichmässig.	53—83 mattes Band mit matter Verdunklung.	50—85 starkes Band mit intensiver Verdunklung im weiteren Theile.
			Gleichmässige Absorpt., etwas stärker in Gelb und Roth.	38—83 Band, von 100 an ausgelöscht.	35—55 starkes Band, 90 an ausgelöscht.
Marzemino 1886 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Schwach angedeutetes Band zwischen 60 u. 70.	Mattes Band zwischen 50 und 80.	Vollständig ausgelöscht von 45 an.
			50—85 starkes Band mit intensiver Verdunklung im violetten Theile.	48 an ganz ausgelöscht.	45 an vollständige Verdunklung.
			37—57 mattes Band, 112 vollständige Verdunklung.	30—57 Band mit geringen Helligkeitssp. in Grün.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3 HCl	Schwache gleichmässige Absorption.	55—80 schwach angedeutetes Band.	53—80 mattes Band.
			57—83 mattes Band mit undeutl. Grenzen.	Starkes Band zwischen 55 u. 90, Verdunklung in Violett.	50 an bis auf geringe Helligkeitsspuren in Grün ausgelöscht.
			Matte Absorption in Gelb und Roth.	40—50 mattes Band, ausgelöscht von 100 an.	35—55 intensives Band, ausgelöscht von 85 an.

Tabelle X.

			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Special 1886. Gräfl. Wolkenstein'sche Kellereien Trient. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmässige, in Gelb und Grün stärkere Absorption.	53—75 sehr matt angedeutetes Band, 110 ausgelöscht
			Gleichmässige im Grün etwas stärkere Absorpt.	55—75 intensives Band mit matter Verdunklung in Blau und Violett.	50—87 Band im rückwärtigen Theile.
			Matte gleichmässige, in Gelb und Roth stärkere Absorption.	Band zwischen 55 u. 55 Verdunklung in Grün, 80 an ausgelöscht.	35 und 58 Band sehr intens v, geringe Helligkeit in Grün
	verdünnt	NH_3 HCl	Sehr wenig Aenderung des spectrosk. Bildes.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes	Stärkere gleichmässige Absorption.
			Gleichmässige wenig charakterist. Absorpt.	Schwach angedeuteter in Grün.	55—75 matter Streif und matte Verdunklung
			Gleichmässige wenig charakterist. Absorpt.	Absorption in Gelb und Roth stärker, sonst gleichmässig.	35 und 52 Band sehr schwach, von 105 an vollständig ausgelöscht.
Special 1886 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Gleichmässig matte Absorption.	Schwach. Band zwisch. 55 und 75.	55—85 mattes Band mit starker Verdunklung in violettem Theil.
			Mattes Band zwischen 55 und 80.	55—90 intensives Band mit stark. Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
			Gleichmässige Absorpt., etwas stärker in Gelb und Roth	33—53 mattes Band mit starker Verdunklung in Grün, 80 ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3 HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption.
			Schwache gleichmäss. Absorption.	67—85 mattes Band, matte Verdunklung im weiteren Theile.	52—85 mattes Band.
			Schwache gleichmäss. Absorption.	Matte Absorption in Gelb und Roth.	38 52 schwach anged. Band, 105 an ausgel.
Geringer Tischwein 1887. Instituto agrario prov. St Michele. 50 ccm Wein = 45 ccm Conit. Tafel II.	rein	NH_3 HCl	Gleichmäss. Absorption, wenig charakteristisch.	Stärkere gleichmässige Absorpt. mit angedeutet. Schatten bei 65.	Matt angedeuteter Streif zwischen 55 und 75. Fig. 13.
			58—80 mattes Band mit verschwommenem Ende.	Starkes Band zwischen 55 und 92 mit intensiver Absorption.	52 an vollständige Dunkelheit. Fig. 14.
			Schwach angedeuteter Streif in Roth u. Gelb.	35—50 Band starke Absorption in Grün, ausgelöscht von 82 an.	28 an vollständige Verdunklung. Fig. 15.
	verdünnt	NH_3 HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere wenig charakteristische Absorption.
			Gleichmässige in Grün, ein wenig stärkere Absorption.	50—80 Band mit verschwommenen Grenzen.	57—87 Band starke Absorption im weiteren Theile.
			Schwache Absorption in Gelb	Schwache Absorption in Gelb und Roth	37—52 angedeut. Streif, 85 vollständ. Verdklg.
Wein 1887 mit Zucker petiotisirt. Instituto agrario prov. St. Michele. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Matte gleichmässige Absorption.	57—78 Band mit verschwommenem Ende.	Band zwischen 54 und 80.
			Band mit verschwomm. Grenzen 60—85.	55—90 sehr starkes Band mit intensiver Verdunklung in Violett.	50 an vollständige Verdunklung.
			Matt angedeuteter Streif um 45, vollständ. Verdunklung von 110 an.	36—54 starkes Band, starke Absorption in Grün, 84 an ausgelöscht.	30 an vollständige Absorption.
	verdünnt	NH_3 HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Matte gleichmässige Absorption.	Gleichmässige, in Grün stärkere Absorption.
			Schwach angedeuteter Streif bei 85	Mattes Band zwischen 55 und 82.	55—90 starkes Band, 120 an ausgelöscht.
			Schwache Absorption in Gelb.	Stärkere Absorption in Gelb.	Matt angedeutet. Streif in Roth und Gelb.

Tabelle XI.

			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Tiroler Special 1887. Gräfl. Wolkenstein'sche Kellereien in Trient. 50 ccm Wein = 42 ccm Conit. Tafel I. Fig. 1, 2, 3.	rein	NH_3	Gleichmässige Absorpt. im ganzen Spectrum.	Matt angedeutetes Band von 57—80.	Band zwischen 52 u. 85. Fig. 1.
		HCl	Band zwischen 55—85, gleichmässige Absorpt. im violetten Theile.	Starkes Band zwischen 50—90, in Violett intensivere Verdunklung.	Von 47 an vollständige Absorption im ganzen Spectrum Fig 2.
			Absorption in Gelb und im übrigen Theile des Spectrum.	Matt angedeutetes Band bei 45.	Mattes Band zwischen 32 und 55, 80 an vollständige Absorption.
	verdünnt	NH_3	Gleichmässige schwache Absorption im ganzen Spectrum.	Gleichmässig matte Abs. im ganzen Spectrum.	Schwach angedeuteter Streif zwischen 55—85.
		HCl	Schwach angedeuteter Streif bei 70.	Band mit verschwomm. Grenzen 55—90.	Starkes, scharf begrenzt. Band 53 97, in Violett intensiv. Verdunklung.
			Schwache Absorption in Gelb, im übrigen Spectr. wenig Aenderung.	Stärkere Absorption in Gelb.	Band zwischen 38 u. 50, Verdunklung im viol. Theile.
Teroldego 1885 von A. Martinelli in Deutsch-Metz in Tirol. 30 ccm Wein = 56 ccm Conit. Tafel I. Fig. 4, 5, 6, 7, 8, 9.	rein	NH_3	Von 55—75 leicht angedeutet. Schatt., im weit. Theile gleichm. Abs.	Starkes scharf begrenztes Band von 50 - 85. Verdunklung im übrigen Theile. Fig. 4.	Vollständige Absorption von 47 an.
		HCl	Intensives Band zwisch. 52 und 82, matte Verdunklg. im viol. Theile.	Vollständ. Absorption von 47 an. Fig. 5.	Absorption von 45 an sehr intensiv.
			Band scharf begrenzt zwisch. 35 - 53, 95 vollständige Verdunklung.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht. Fig. 6.	Totale Verdunklung.
	verdünnt	NH_3	Schwache gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption von 55 an.	Absorpt. von 50 gleichmässig über das ganze Spectrum. Fig. 7.
		HCl	Angedeuteter Schatten bei 70	Band zwischen 57 und 80.	Starkes Band zwischen 55 u. 85. Intens Verdklg. in Violett. Fig. 8.
			Absorption von Gelb.	In Gelb stärkere Absorption.	Schwach. Streif zwisch. 35 u. 50, von 105 an ausgelöscht. Fig 9
Hügelwein 1887 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 30 ccm Conit.	rein	NH_3	Schwach angedeuteter Schatten zwisch. 60—70.	Band zwischen 55 u. 82, in Violett Verdunklung.	50—85 stark. Band, starke Verdklg. in Violett Fg. 10.
		HCl	Band zwischen 55—80 mit verschwommenen Umrissen.	Starkes Band zwischen 50 u. 90. Sehr intensive Verdklg. im weit. Theile.	Von 50 an vollkommen ausgelöscht. Fig. 11.
			Schwache Absorption bei 45.	35—52 Band, Verdklg. in Grün, v 90 an vollst. Abs.	35—60 Band, v. 67 an vollständ Verdunkl. Fig. 12.
	verdünnt	NH_3	Wenig Aenderung des spectrosk. Bildes.	Schwach angedeuteter Schatten bei 65.	Mattes Band zwischen 60 und 80.
		HCl	Schwacher Schatten von 60—80.	Mattes Band zwischen 57 und 85.	Starkes Band zwischen 55 und 90.
			Schwache Absorption von Gelb und einem Theil von Grün	Angedeuteter Schatten bei 45, vollständige Absorption von 105 an	35 53 schwach. Streifen vollkommene Absorpt. von 100 an.
Ordinario 1887. Gräfl. Wolkenstein'sche Kellereien in Trient. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein	NH_3	Gleichmässige Absorpt. im ganzen Spectrum.	Mattes Band zwischen 55 u. 80, 120 vollständ. Absorption.	Starkes Band v. 50—85, intensive Verdunklung in Violett, 120 vollständ.
		HCl	Schwach angedeutetes Band zwischen 60—85.	Starkes Band zw 55 u. 90, in Violett matte Verdklg.	Von 50 an vollkommen ausgelöscht.
			Schwach angedeuteter Streifen bei 45.	Band zwischen 35 u. 50, von 85 an total ausgel.	Bis auf geringe Spuren v. Roth vollkomm. ausgel
	verdünnt	NH_3	Gleichmäss. uncharakteristische Absorption.	Schwache gleichmässige Absorption.	Schwache gleichmässige Absorption.
		HCl	Gleichm. Abs., in Gelb u. Grün ein wenig stärker.	Band mit verschwomm. Umrissen zwisch. 60 u. 80.	Mattes Band zwischen 55 und 90.
			Schwache Absorption in Gelb.	Absorption von Gelb, ausgelöscht von 110 an.	Schwach. Streif b. 45, 95 an vollständ. Verdklg.

Tabelle XII.

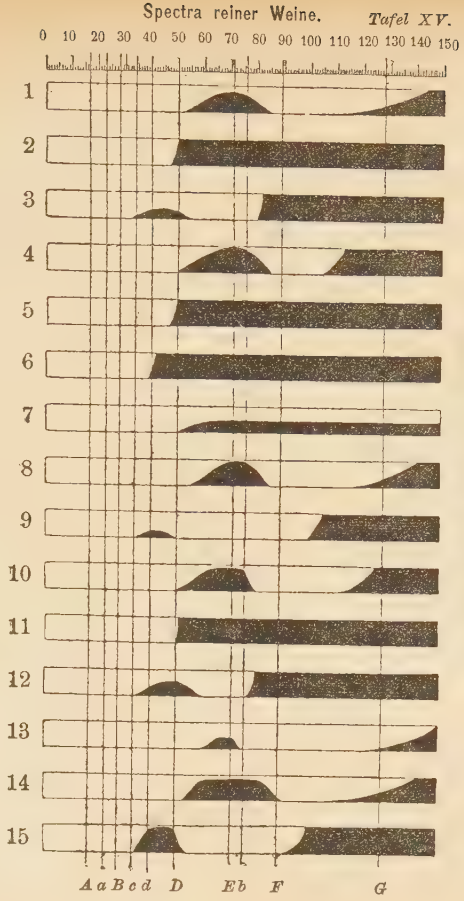
			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Nero 1887. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Schwache, in Gelb und Grün stärkere Absorpt	Band zwischen 52—82, 120 an totale Verdunkl.	Starkes Band zwischen 53 und 90.
			Scharf begrenztes Band mit intens. Verdunklung im violetten Theile.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.	47 an vollständig ausgelöscht.
			Band zwischen 36 u. 53, von 100 an vollständ. Verdunklung.	32 total ausgelöscht	Vollständige Verdunklung.
	verdünnt	NH_3 HCl	Schwache gleichmäss. Absorption im ganzen Spectrum.	Gleichmäss. Absorption, schwach angedeuteter Schatten bei 70.	Band mit verschwomm. Grenzen 55—80.
			Band mit verschwomm. Grenzen zw. 60—85.	Sehr intensives Band zwischen 55 und 90, starke Absorption in Blau und Violett	Sehr starkes Band zw. 55 u. 100, sehr intens. Verdunklung in Violett.
			Schatten bei 50 gleichmässige Absorption.	Band zwischen 38 u. 52, von 105 an total ausgel.	37 und 57 Band ganz ausgelöscht von 90 an.
Tischwein 1887 nach italienischem Typus Instituto agrario prov. St. Michele. 30 ccm Wein = 50 ccm Conit. Tafel I. Fig. 13, 14, 15.	rein	NH_3 HCl	Band zwischen 60—75 mit verschw. Grenzen. Fig. 13.	Mattes Band zwischen 52 und 80, vollständig ausgelöscht von 120.	Starkes Band zwischen 50 und 90, intensive Verdunklung in Violett.
			Sehr dunkles Band zw. 53 und 92. Fig. 14.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung
			Intens. Band zw. 35 u. 55, ausgel. von 100. Fig 15.	Intensives Band zw. 35 und 60, von 80 an vollständig ausgelöscht.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3 HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Matte gleichmässige Absorption im ganzen Spectrum.	Schwach angedeutetes Band bei 65.
			Schwach angedeutete Verdunklung bei 60.	Band zwischen 55 u. 90 mit verschw. Grenzen.	Mattes Band zwischen 50 und 90
			Absorption in Gelb, sonst gleichm. stark.	Schwaches Band zwischen 40 und 50.	38—55 Band mit verschwommenen Grenzen, 90 an ausgelöscht.
Negrara 1887. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Mattes Band zw. 55 u 80, 130 vollständ. Verdunkl.	47 vollständ. ausgel.	47 an vollständig ausgelöscht.
			Starkes, scharf begrenzt. Band zwischen 55 u. 85.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an ganz ausgelöscht.
			Intens. Band zw. 35 u. 60, ausgelöscht von 105 an.	30 an totale Verdunkl.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3 HCl	Angedeuteter Schatten bei 70.	Mattes Band zwischen 53 und 80.	Band zwischen 53 u. 90, 120 ausgelöscht.
			Mattes Band zwischen 55 und 85.	Intensives Band zwischen 52 und 92.	50 an total ausgelöscht.
			Schwaches Band zwischen 38 und 52.	Band zwischen 35 u. 55, 105 an vollkommen verdunkelt.	33—68 starkes Band, vollständ. Verdunklung von 88 an.
Wein 1887. Mit Sprit petiotisirt. Instituto agrario prov. St. Michele. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit.	rein	NH_3 HCl	Sehr schwach anged. Schatten bei 70.	57—80 mattes Band mit verschwomm Rändern.	55—85 mattes Band, starke Verdunklung im violetten Theile.
			Starkes Band zwischen 55 und 90.	Vollständ. Verdunklung von 55 an.	Von 50 an vollständige Verdunklung.
			Schwaches Band zwischen 45 und 55.	Mattes Band zwischen 32 und 58, vollständig ausgelöscht von 82 an.	32 ganz ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3 HCl	Gleichmässige, wenig charakt. Absorption.	Gleichmässige, wenig charakt. Absorption.	Schwach angedeuteter Schatten um 65.
			Mattes, undeutlich begrenztes Band 60—85.	Starkes Band zwischen 55 und 90.	Intensives Band zwischen 55—100.
			Angedeuteter Schatten bei 50.	Schwaches Band zwischen 38—60.	35—55 Band, 95 ganz ausgelöscht.

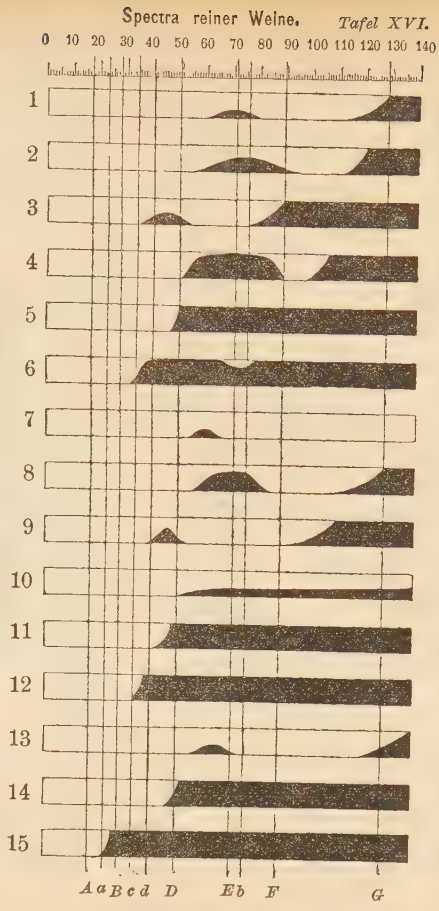
Tabelle XIII.

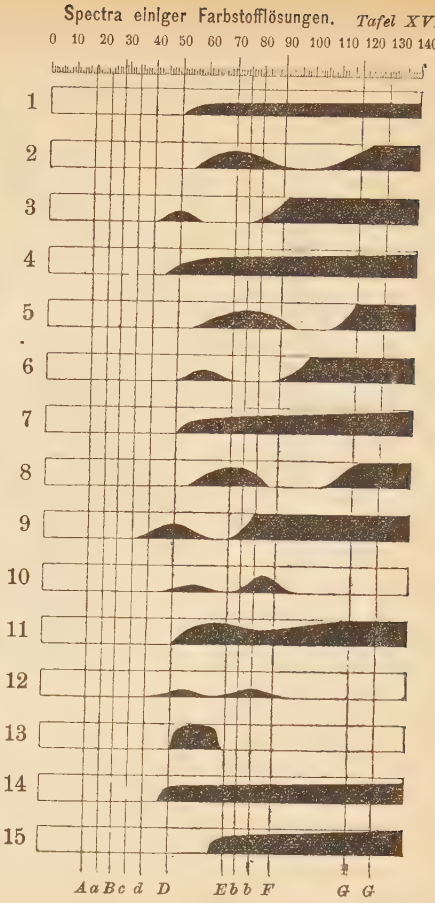
			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Roth Special 1887 von F. Birgl in Girlan. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein	NH_3	Gleichmässige Absorpt., etwas stärker in Grün.	Mattes Band zwischen 55 und 77.	Intensives Band zwisch. 52 und 83.
		HCl	57 u. 80 Band mit matter Abs. im violetten Theile.	55 vollst. Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
			45—52 mattes Band mit Verdunklung im violett Theile.	35—60 intensives Band, vollständige Verdunklung von 86 an.	Bis auf Spuren in Roth vollständig ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3	Schwache gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption.	Matt angedeuteter Streif um 65.
		HCl	58—82 Band mit verschwommenem Ende.	Starkes Band zwischen 55 und 90.	52 an vollständige Verdunklung.
			Absorpt. in Gelb u. Roth.	48—52 schwach angedeutetes Band, 105 an ausgelöscht.	35—52 mattes Band, 90 ganz ausgelöscht.
Rother Tischwein 1887 von demselben. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein	NH_3	Schwach angedeutetes Band bei 60.	57 u. 80 mattes Band mit matter Verdunklung.	50—85 starkes Band, 120 ausgelöscht.
		HCl	Starkes Band zwischen 55 und 85.	52 an vollständig ausgelöscht.	50 an vollständige Verdunklung.
			38 und 55 mattes Band, 110 vollständ. ausgel.	35—60 starkes Band mit intensiver Verdunklung im violetten Theile.	34 bis auf geringe Spuren in Roth ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3	Schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmässig matte Absorption.	Stärkere Absorption in Grün, sonst gleichmäss
		HCl	Matte Absorption zwischen 60 und 80.	55 und 90 starkes Band mit intens. Verdunklg.	53—95 intensives Band, intensive Verdunklung in Violett.
			Schwache Absorption in Gelb.	48—55 mattes Band, ausgelöscht von 100.	40—60 Band, 95 Verdunklung.
Teroldego 1886 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein	NH_3	Gleichmässig matte Absorption.	Band zwischen 55 u. 85, starke Verdklg. in Viol.	48 an vollständig ausgelöscht.
		HCl	55—90 starkes Band mit matter Verdunklung im weiteren Theile.	48 an ganz ausgelöscht.	47 an vollständig ausgelöscht.
			35—55 Band, ausgelöscht von 105 an.	30—57 Band mit gering. Helligkeitspur. in Grün.	Vollständige Verdunklg.
	verdünnt	NH_3	Schwache wenig charak. Absorption.	55—80 schwach angedeutetes Band.	55—80 mattes Band mit verschwomm. Grenzen
		HCl	57—83 mattes Band mit undeutlichen Grenzen.	Starkes Band zwischen 55 und 90.	53—98 starkes Band, intensive Absorption.
			Absorption in Gelb und Roth.	40 und 50 mattes Band ausgelöscht von 100 an.	35—55 Band, 85 an ausgelöscht.
Rioja. Spanischer Wein. 20 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein	NH_3	Gleichmässige Absorpt., ein wenig stärk. in Grün.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständ. Absorpt.
		HCl	55—85 schwacher Streif.	50—90 intens. Band mit starker Verdunklung.	50 an ausgelöscht.
			Schwaches Band b. 45.	Intensiv. Band zwischen 35—60.	Bis auf geringe Spuren in Roth ausgelöscht.
	verdünnt	NH_3	Schwache gleichmässige Absorption.	50—80 schwaches Band.	50 an ausgelöscht.
		HCl	Wenig charakt. Absorpt.	Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Grün.	50—85 starkes Band.
			Absorption in Gelb.	Schwacher Streif zwisch. 35 und 50.	35—55 intensives Band, 80 an Verdunklung.

Tabelle XIV.

			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Aragon. Spanischer Wein. 10 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein	HCl	Starkes Band zwischen 50 und 85 mit Verdunklung in Violett.	45 vollständ. Verdunkl.	Vollständ. Verdunklg.
			Intensives Band zwisch. 50 und 90.	45 vollständig ausgel.	45 vollständig ausgel.
		NH_3	35–55 starkes Band, 100 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren v. Roth ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt	HCl	Schwacher Streif in Grün.	50–90 intens. Band mit starker Verdunklung im violetten Theil.	45 vollständig ausgel.
			Schatten in Grün, sonst gleichmässig.	50–90 sehr intens. Band.	50 totale Verdunklung.
		NH_3	Absorption in Gelb.	35 u. 55 schwach. Streif.	Bis auf Spuren v. Roth ausgelöscht.
Huesca. Spanischer Wein. 12 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein	HCl	Mattes Band zwischen 55 u. 85, Verdunklung in Violett.	Vollständ. Absorption von 45 an.	40 an vollständ. Absorpt.
			50 an intensive Verdunklung.	50 an vollständ. Absorpt.	45 an vollständ. Absorpt.
		NH_3	30—60 Band sehr intens., 80 an vollst. Absorption.	Totale Verdunklung.	Vollständig ausgelöscht.
	verdünnt	HCl	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmäss. Absorption.	55—85 schwach angedeutetes Band.
			Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Grün.	Schatten zwisch. 55 u. 85, undeutliche Grenzen.	50—90 intensives Band.
		NH_3	55—55 schwacher Streif, 120 an Verdunklung.	35—55 scharfes Band, 85 vollständ. Verdunklg.	Bis auf Spuren v. Roth ausgelöscht.
Chateau Bronzac. Bordeaux-Wein.	rein	HCl	Starkes Band zwischen 55 und 85, Helligkeitsspuren in Blau.	48 an ausgelöscht.	45 an ausgelöscht.
			Vollständ. ausgelöscht von 50 an.	Vollständig ausgelöscht von 45 an.	45 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Intens. Band zwisch. 35 u. 60. 90 an ausgelöscht.	30 an ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt	HCl	Streifenartige Verdunklung bei 65.	55—85 mattes Band, 130 an ausgelöscht.	50—90 intens. Band mit sehr intens. Verdunklung in Violett.
			55—85 Absorptionsband.	50 an ausgelöscht.	48 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Absorption in Gelb.	40—55 schwaches Band.	35—60 starkes Band, 85 ausgelöscht.
Larosa — St. Julien. Bordeaux-Weine.	rein	HCl	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Intensivere gleichmäss. Absorption.
			Band mit verschwomm. Grenzen zwisch. 55 u. 85.	50 an vollständ. Absorpt.	50 an intens. Absorpt.
		NH_3	Schwach angedeuteter Streif bei 45.	Band zwischen 35 u. 55, Helligkeitsspur. in Grün.	30 an ausgelöscht.
	verdünnt	HCl	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmässige ein wenig stärkere Absorption	55 allmählige Verdunkl.
			Gleichmäss. Absorption, ein wenig stärk. in Grün.	Gleichmässig starke Absorption.	55 vollständige Verdunklung.
		NH_3	Absorption in Gelb.	40—55 schwaches Band.	Starkes Band zwischen 35 u. 60, 85 ausgelöscht.

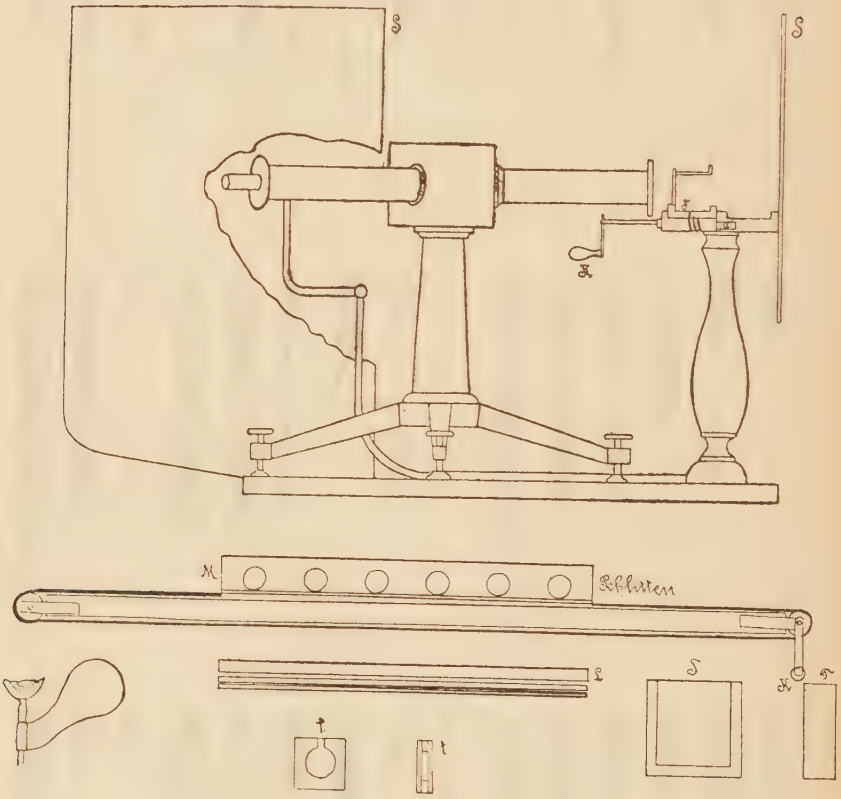

Spectra reiner Weine. Tafel XV.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
A a B c d D E b F G


Spectra reiner Weine. Tafel XVI.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
A a B c d D E b F G


Spectra einiger Farbstofflösungen. Tafel XVII.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
A a B c d D E b b F G G

Tafel XVIII.

Spectralapparat mit Schlittenvorrichtung.



E. Mühlthaler, Kgl. Hof-Buchdruckerei, München.